



Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов  
и технологий**

# ЦЕМЕНТАЦИЯ, НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ И АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

## **ЦЕМЕНТАЦИЯ, НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ И АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета  
для студентов вуза, обучающихся  
по направлениям подготовки  
22.03.01, 22.04.01 — Материаловедение и технологии материалов,  
22.03.02, 22.04.02 — Металлургия

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2021

УДК 621.785.53:669=194(075.8)

ББК 34.327я73

Ц36

Авторы:

М. В. Майсурадзе, М. А. Рыжков, С. В. Беликов, О. Ю. Корниенко,  
М. С. Карабаналов, А. Ю. Жияяков

Рецензенты:

И. Н. Веселов, канд. техн. наук, директор Екатеринбургского филиала  
ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной про-

мышленности»;  
старший научный сотрудник лаборатории прецизионных сплавов и ин-  
терметаллидов Института физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,  
канд. техн. наук *А. Ю. Калетин*

Научный редактор — д-р техн. наук, проф. *А. А. Попов*

**Цементация, нитроцементация и азотирование стальных изделий** : учеб-  
ное пособие / М. В. Майсурадзе, М. А. Рыжков, С. В. Беликов, О. Ю. Кор-  
ниенко, М. С. Карабаналов, А. Ю. Жияяков ; М-во науки и высшего об-  
разования РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 102 с.

ISBN 978-5-7996-3199-4

В учебном пособии изложены современные представления о наиболее рас-  
пространенных технологиях поверхностного упрочнения стальных изделий мето-  
дами химико-термической обработки — цементации, нитроцементации и азоти-  
рования, а также применяемом промышленном оборудовании. Материал пособия  
может быть рекомендован для студентов и аспирантов материаловедческих спе-  
циальностей.

Библиогр.: 12 назв. Рис. 39. Табл. 11.

УДК 621.785.53:669=194(075.8)

ББК 34.327я73

ISBN 978-5-7996-3199-4

© Уральский федеральный  
университет, 2021

# Оглавление

.....

|                |   |
|----------------|---|
| Введение ..... | 5 |
|----------------|---|

|  |          |
|--|----------|
| <b>Глава 1. Цементация и нитроцементация .....</b> | <b>8</b> |
|--|----------|

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Глубина упрочненного слоя и глубина диффузионного слоя.... | 10 |
| 1.2. Прокаливаемость при цементации .....                       | 11 |
| 1.3. Марки цементуемых сталей.....                              | 15 |
| 1.4. Выбор глубины упрочненного слоя .....                      | 16 |
| 1.5. Технология газовой цементации .....                        | 17 |
| 1.6. Химические основы процесса цементации .....                | 19 |
| 1.7. Коэффициент легирования стали .....                        | 23 |
| 1.8. Диффузия углерода .....                                    | 25 |
| 1.9. Образование карбидов и сажи .....                          | 26 |
| 1.10. Контроль углеродного потенциала.....                      | 27 |
| 1.11. Газоанализаторы .....                                     | 29 |
| 1.12. Режимы цементации .....                                   | 32 |
| 1.13. Микроструктура цементованных сталей.....                  | 36 |
| 1.14. Размер аустенитного зерна .....                           | 43 |
| 1.15. Остаточные напряжения и усталостные свойства .....        | 44 |
| 1.16. Нитроцементация .....                                     | 48 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 1.....                         | 51 |

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>Глава 2. Азотирование .....</b> | <b>52</b> |
|------------------------------------|-----------|

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Подготовка к азотированию .....                         | 55 |
| 2.2. Технология азотирования.....                            | 58 |
| 2.3. Физико-химические основы азотирования.....              | 60 |
| 2.4. Карбонитрирование.....                                  | 62 |
| 2.5. Азотный потенциал и состав атмосферы .....              | 64 |
| 2.6. Вакуумные процессы .....                                | 66 |
| 2.7. Процессы при высоком давлении .....                     | 66 |
| 2.8. Ионное азотирование .....                               | 66 |
| 2.9. Азотирование в расплавах солей .....                    | 69 |
| 2.10. Окончательное оксидирование .....                      | 70 |
| 2.11. Феррито-аустенитное карбонитрирование.....             | 70 |
| 2.12. S-фазное азотирование коррозионно-стойких сталей ..... | 72 |

|   |            |
|---|------------|
| 2.13. Промышленные процессы азотирования<br>и карбонитрирования ..... | 73         |
| 2.14. Физико-химические особенности азотирования .....                | 75         |
| 2.15. Образование светлого слоя и диффузионной зоны .....             | 76         |
| 2.16. Деформация.....   | 79         |
| 2.17. Оценка результатов азотирования.....                            | 81         |
| Вопросы для самоконтроля к главе 2.....                               | 84         |
| <br><b>Глава 3. Оборудование для цементации и азотирования.....</b>   | <b>85</b>  |
| 3.1. Печи для газовой цементации .....                                | 85         |
| 3.2. Печи для азотирования.....                                       | 94         |
| Вопросы для самоконтроля к главе 3.....                               | 100        |
| <br><b>Рекомендуемая литература .....</b>                             | <b>101</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

.....

**П**оверхностное упрочнение металлических изделий широко используется в современном машиностроении, поскольку позволяет получить уникальное сочетание высокой прочности, износостойкости, коррозионной стойкости на поверхности и высокой вязкости и пластичности в сердцевине деталей. При этом достижение необходимых характеристик поверхностного слоя достигается как за счет изменения его химического состава, так и за счет изменения фазового и структурного состояния по сравнению с сердцевиной.

Химико-термическая обработка (поверхностное легирование) — вид термической обработки, сочетающий термическое и химическое воздействие для изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев металлов и сплавов. В первом приближении химико-термическая обработка сводится к диффузионному насыщению (легированию) поверхностного слоя стали неметаллами (углеродом, азотом, бором, кремнием и др.) или металлами (хромом, алюминием и др.) в процессе выдержки при определенной температуре в активной среде. Взаимодействие металла и насыщающей среды происходит на поверхности нагретого до определенной температуры изделия.

При химико-термической обработке одновременно протекают несколько процессов:

1. Переход насыщающего элемента в окружающей среде или в отдельном реакционном объеме в атомарное ионизированное состояние. Насыщающая атмосфера должна обеспечивать высокую концентрацию диффундирующего элемента на поверхности обрабатываемого металла (изделия). Количество атомов, поступающих из насыщающей среды в металл, в основном определяется скоростью химических реакций (или испарения), связанных с выделением насыщающего вещества.

2. Адсорбция атомов (ионов) на поверхности металла с образованием химических связей между ионами насыщающего элемента и ос-

нового металла (хемосорбция). Адсорбция — экзотермический процесс, приводящий к уменьшению свободной энергии.

3. Диффузия адсорбированных атомов от поверхности вглубь обрабатываемого металла (изделия). При этом образуется так называемый диффузионный слой — слой материала у поверхности насыщения, отличающийся от исходного по химическому составу, структуре и свойствам. Поверхностью насыщения называют поверхность детали или ее часть, которые при химико-термической обработке взаимодействуют с окружающей средой.

Концентрация диффундирующего элемента уменьшается от поверхности вглубь металла (изделия). Как следствие этого изменяются структура и свойства. Изменение концентрации по толщине диффузионного слоя определяют методами послойного химического и спектрального анализа (оптического и рентгеновского), а также с помощью радиоактивных изотопов.

В большинстве случаев диффузионный слой имеет сложное строение. При насыщении железа различными элементами строение слоя подчиняется общему правилу, согласно которому диффузия вызывает образование однофазных слоев, состав которых соответствует однофазным областям диаграммы фазового равновесия Fe—Me, где Me — любой другой элемент, пересекаемым изотермами насыщения. Фазы в диффузионном слое располагаются в той же последовательности, что и однофазные области на диаграмме состояний. При переходе от одной фазы к другой отмечается скачок концентрации, равный ширине двухфазной области диаграммы фазового равновесия, — двухфазные области в диффузионном слое не образуются.

Основная характеристика диффузионного слоя — его толщина. Различают общую и эффективную толщину диффузионного слоя.

Общая толщина диффузионного слоя — кратчайшее расстояние от поверхности насыщения до сердцевины, определяемое установленным методом по значению базового параметра (критерию изменения какого-либо свойства в зависимости от расстояния от поверхности насыщения). Базовым параметром может служить структура, изменение концентрации диффундирующего элемента или какое-либо свойство — обычно твердость.

Эффективная толщина диффузионного слоя (наиболее часто используется при контроле качества после химико-термической обработки) — часть общей толщины диффузионного слоя, определяе-



мая кратчайшим расстоянием от поверхности насыщения до участка с определенным значением базового параметра.

Сердцевина — материал, не затронутый воздействием насыщающей среды. Прилегающая к сердцевине часть диффузионного слоя, ширина которой определяется разностью общей и эффективной толщины, названа переходной зоной диффузионного слоя.

Толщина диффузионного слоя зависит: от состава обрабатываемого металла (сплава), температуры насыщения, продолжительности процесса, концентрации диффундирующего элемента на поверхности и характера образующегося твердого раствора. Чем выше концентрация диффундирующего элемента на поверхности, тем больше толщина слоя при данной температуре и продолжительности процесса насыщения. Скорость диффузии элемента, образующего с обрабатываемым металлом твердые растворы внедрения, значительно выше, чем элемента, образующего твердые растворы замещения.

Поэтому при поверхностном легировании стали металлами, образующими с железом твердые растворы замещения (Cr, Al, Mo, W и др.), увеличивают температуру и длительность процесса, однако толщина образующегося слоя в этом случае меньше, чем при насыщении азотом или углеродом. Диффузия протекает быстрее в  $\alpha$ -Fe, чем в  $\gamma$ -Fe.

В настоящем учебном пособии изложены современные представления о технологических особенностях наиболее широко используемых в промышленности методах химико-термической обработки — цементации, нитроцементации и азотирования.

За последние десятилетия были разработаны разнообразные технологические процессы и установки, позволяющие значительно усовершенствовать известные способы поверхностного упрочнения. Повсеместно внедряются современные системы контроля над соблюдением параметров термической и химико-термической обработки. Все это обеспечивает более стабильный уровень качества деталей и надежность применяемых технологических режимов. Поэтому материал, представленный в пособии, рекомендуется использовать для более углубленного изучения материала совместно с классическими учебниками, монографиями и справочниками, в которых подробно описаны основные физические, термодинамические и металловедческие предпосылки рассматриваемых процессов химико-термической обработки.

## Глава 1. Цементация и нитроцементация

.....

**Цементация** — это обработка деталей в науглероживающей атмосфере при высокой температуре (обычно 850...950 °С), результатом которой является повышение содержания углерода в поверхностном слое изделия. Обычно толщина науглероженного (цементованного) слоя составляет около 2,0 мм, но она может быть существенно больше. Цементация является одной из наиболее распространенных операций химико-термической обработки. Она применяется для таких деталей машин, как оси, зубчатые колеса, подшипники, а также для деталей, подвергающихся износу и тяжело нагруженных.

Цементованные детали имеют твердую науглероженную поверхность и более мягкую и вязкую сердцевину. Это обеспечивает очень хорошее сочетание свойств: высокую прочность, износостойкость поверхности и вязкость сердцевины.

После цементации деталь подвергают упрочняющей закалке. Для того чтобы сформировался твердый поверхностный слой, аустенит в процессе закалки должен превратиться в мартенсит, твердость которого определяется содержанием углерода. Это требует достаточно быстрого охлаждения при закалке в зависимости от прокаливаемости стали. Прокаливаемость определяется химическим составом стали и увеличивается с повышением содержания легирующих элементов (за исключением кобальта). При цементации в поверхностном слое обычно формируются сжимающие напряжения, что повышает усталостную прочность деталей.

Метод изменения содержания углерода в стали посредством его диффузии через поверхность известен более двух столетий. Изначально в качестве карбюризатора (науглероживающей среды) использовали кости и древесный уголь. Детали просто помещали в закрытое пространство вместе с карбюризатором и повышали температуру, чтобы начался процесс диффузии. Наличие атмосферного кислорода, реагирующего с карбюризатором, обеспечивало образование атмосферы, обогащенной газом СО, что позволяло протекать процессу цемента-

ции. Позднее были разработаны специальные порошки, которые позволили в некоторой степени контролировать процесс насыщения. Но до начала XX в. каких-либо научных исследований процесса цементации не производилось.

В XX в. для цементации сталей использовались расплавы цианистых солей. Этот метод широко применялся в промышленности, но в настоящее время от него отказались из-за высоких материальных затрат и вредности процесса. Со времен Второй мировой войны начались разработки методов газовой цементации, которая в настоящее время является основным способом науглероживания поверхности. Кроме того, в 1980-е гг. были разработаны методы вакуумной и плазменной цементации.

Эмпирические зависимости, которые использовались ранее для определения необходимой глубины диффузионного слоя и микроструктуры, сейчас заменяются комплексными компьютерными расчетами, обеспечивающими достаточно высокую точность и повторяемость результатов. Также производственные процессы стали более экономичными и безопасными для окружающей среды.

Рассмотрим основные понятия, связанные с процессом цементации сталей:

1. Содержание углерода в поверхностном слое — содержание углерода на поверхности стали после цементации.

2. Исходное содержание углерода — содержание углерода в стали до цементации.

3. Прокаливаемость — глубина проникновения закаленной зоны (см. ГОСТ 5657).

4. Поверхностная твердость — твердость цементованного слоя, выраженная в единицах HRC или HV.

5. Твердость сердцевины — твердость основного металла с исходным содержанием углерода, обычно выраженная в единицах HV.

6. Глубина закаленного слоя после цементации — согласно ГОСТ 33439 — это расстояние по нормали от внешней поверхности изделия до границы слоя, твердость которого по Виккерсу равна 550 HV (но в некоторых случаях используется более высокое или более низкое значение пороговой твердости).

7. Глубина диффузионного слоя — расстояние от поверхности до точки с содержанием углерода, соответствующим исходному содержанию углерода в стали.

8. Профиль твердости — график изменения твердости от поверхности до сердцевины.

9. Профиль концентрации углерода — график изменения содержания углерода от поверхности до сердцевины.

10. Пороговое содержание углерода — содержание углерода в точке, соответствующей глубине упрочненного слоя, обычно 0,30 мас. %.

### 1.1. Глубина упрочненного слоя и глубина диффузионного слоя

Важно различать глубину упрочненного слоя и глубину диффузионного слоя. Глубина упрочненного слоя определяется по профилю твердости (в соответствии с ГОСТ 33439) и соответствует точке, в которой твердость составляет 550 HV (рис. 1.1). Для сталей, обычно используемых при цементации, такое значение твердости соответствует содержанию углерода около 0,30 мас. % (в случае, когда скорость охлаждения при закалке и прокаливаемость стали обеспечивают образование практически 100 % мартенсита на интересующей глубине от поверхности изделия).

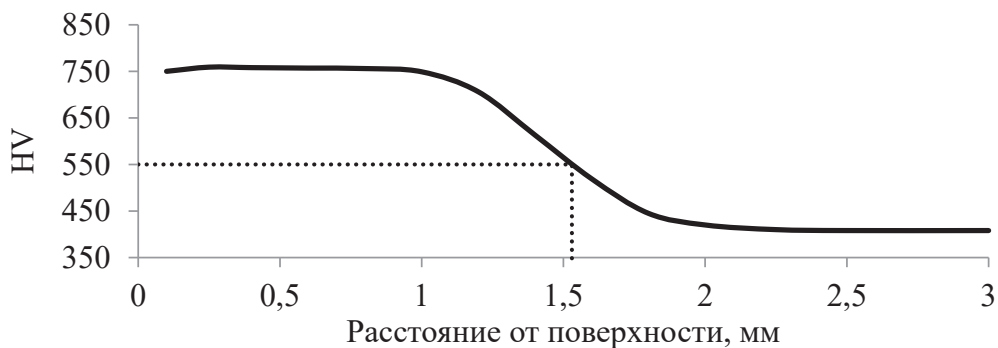


Рис. 1.1. Определение глубины упрочненного слоя согласно ГОСТ 33439

Глубина упрочненного слоя, в первую очередь, определяется содержанием углерода, а также прокаливаемостью стали, интенсивностью охлаждения при закалке и размером детали. Другими словами, не существует простой и прямой взаимосвязи между глубиной диффузионного слоя и глубиной упрочненного слоя.

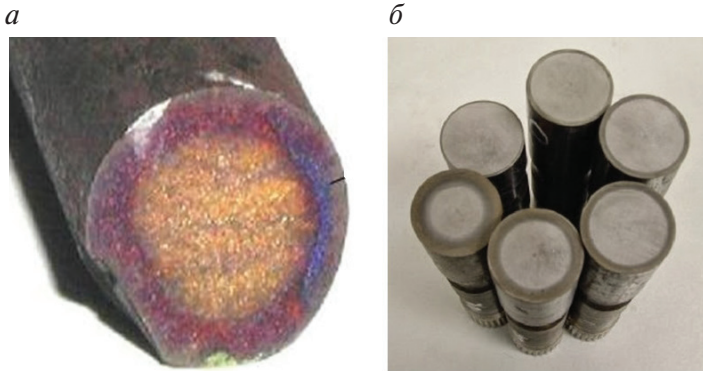


Рис. 1.2. Внешний вид упрочненного слоя на поверхности излома образца-свидетеля (а) и на травленной поверхности шлифа (б)

Глубина упрочненного слоя также может быть приблизительно определена при помощи оптического микроскопа путем ее измерения на поверхности излома образца-свидетеля или на травленной поверхности микрошлифа (рис. 1.2).

## 1.2. Прокаливаемость при цементации

.....

Термин «прокаливаемость при цементации» важен для понимания того, каким образом формируются свойства готового изделия в зависимости от параметров процесса цементации и химического состава стали. Прокаливаемость цементованной детали можно условно разделить на прокаливаемость собственно цементованного слоя и прокаливаемость сердцевины. Совместный анализ кривых прокаливаемости стали по Джомини и термокинетических диаграмм превращения переохлажденного аустенита дает достаточно полную картину прокаливаемости сердцевины детали. Однако о прокаливаемости цементованного слоя имеется гораздо меньше информации. Атлас диаграмм превращения аустенита в сталях является хорошим источником информации, т. к. содержит термокинетические диаграммы превращения аустенита для ряда цементованных сталей с разным содержанием углерода.

Такие легирующие элементы, как Ni, Mn, Cr и Mo, в возрастающем порядке повышают прокаливаемость стали. Повышение про-

каливаемости определяется соотношением содержания легирующих элементов и углерода, что в некотором смысле делает прокаливаемость цементованного слоя независимой от прокаливаемости сердцевины.

Таким образом, в зависимости от количественного соотношения легирующих элементов и углерода, можно получить различную прокаливаемость цементованного слоя при одинаковой прокаливаемости сердцевины. Это означает, что прокаливаемость при цементации для каждой марки стали имеет различную величину и для достижения уровня твердости 550 HV на требуемом расстоянии от поверхности для разных марок стали (и для деталей разного размера) потребуется различное содержание углерода. Кроме того, на прокаливаемость цементованного слоя будут оказывать влияние температура нагрева под закалку и условия закалочного охлаждения.

Увеличение прокаливаемости при введении в сталь таких элементов, как Cr и Mo, наблюдается при содержании углерода до 0,50 мас. %. При более высоком содержании углерода прокаливаемость уменьшается, причем, для Cr в большей степени, чем для Mo. Для обычных низколегированных цементуемых сталей это явление в некоторых случаях приводит к пониженному уровню поверхностной твердости (с учетом содержания остаточного аустенита). При изучении микроструктуры поверхности в данном случае можно наблюдать не только мартенсит, но также бейнит и перлит, несмотря на то, что содержание углерода и скорость охлаждения вблизи поверхности максимальны. Это связано с уменьшением устойчивости аустенита стали вблизи поверхности из-за высокого содержания углерода (устойчивость аустенита непосредственно на поверхности может быть еще меньше из-за внутреннего окисления легирующих элементов и обезуглероживания). На некотором расстоянии от поверхности содержание углерода снижается, а устойчивость переохлажденного аустенита повышается. Это явление связано с тем, что такие легирующие элементы, как Cr и Mo, при высоком содержании углерода образуют карбиды при стандартных температурах нагрева под закалку (820...850 °C). При этом твердый раствор аустенита обедняется как по углероду, так и по Cr и Mo, в результате чего снижается прокаливаемость. Данный эффект уменьшается с увеличением температуры нагрева под закалку и исчезает при температуре полного растворения карбидов. Влияние степени растворения карбидной фазы в аустените на прокали-

ваемость цементованного слоя можно наблюдать, когда детали после цементации сначала охлаждают до комнатной температуры, а затем подвергают закалке с отдельного нагрева. В этом случае для достижения требуемой степени растворения карбидной фазы (и, следовательно, для повышения устойчивости переохлажденного аустенита) требуется более высокая температура нагрева под закалку, чем температура подстуживания при реализации непосредственной закалки с цементационного нагрева.

На рис. 1.3 представлены данные, иллюстрирующие максимальный размер детали, для которой обычно используемые стали позволяют получить требуемую твердость (550 HV) при содержании углерода 0,30...0,35 мас. % на расстоянии, равном глубине упрочненного слоя (1,0...1,5 мм) при закалке в масле.

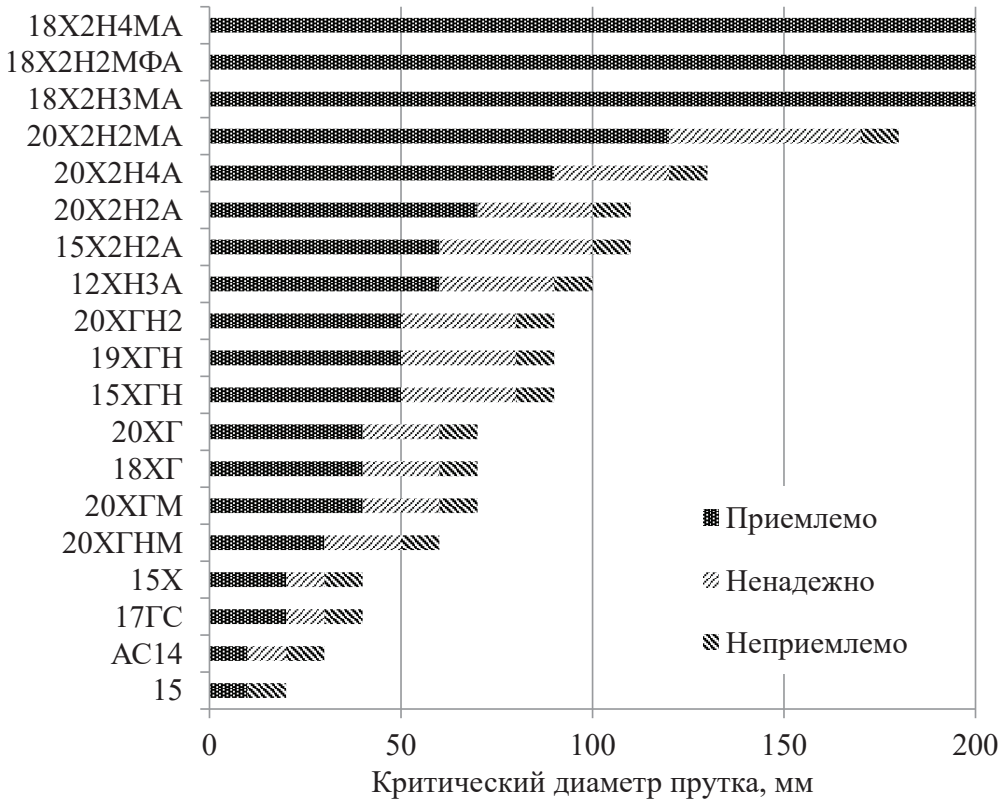


Рис. 1.3. Критический диаметр прутка из различных марок стали, для которого возможно получить твердость 550 HV при содержании углерода 0,30...0,35 мас. % на расстоянии, равном глубине упрочненного слоя (при закалке в масле)



Результаты можно разделить на три категории: «приемлемо», «ненадежно» — зависит от объема садки, «неприемлемо». Результаты в категории «ненадежно» интерпретировать трудно, поскольку в данном случае примерно одинаковые режимы термической обработки могут давать сильно различающиеся результаты. Это связано с существенным варьированием скорости охлаждения в зависимости от объема садки, что оказывает колоссальное влияние на твердость, когда размеры детали близки к пороговым.

Выбор стали с низкой прокаливаемостью может означать, что в зависимости от размеров детали и интенсивности охлаждения при закалке требуемое содержание углерода в цементованном слое, необходимое для достижения твердости 550 HV на нужной глубине, может быть существенно выше, например, 0,40 или 0,45 мас. % вместо 0,30 мас. %. Это требует, в свою очередь, существенного увеличения продолжительности насыщения, как можно видеть из табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Увеличение продолжительности цементации при увеличении порогового содержания углерода в диффузионном слое от 0,30 до 0,45 мас. % (расчетные значения для температуры цементации 930 °С и продолжительности нагрева 60 мин)**

| Требуемая глубина упрочненного слоя, мм | Время (в мин), требуемое для получения 0,30 мас. % на необходимой глубине | Время (в мин), требуемое для получения 0,45 мас. % на необходимой глубине | Увеличение продолжительности цементации, % |
|---|---|---|--|
| 0,8                                     | 324   | 700   | 116  |
| 0,5                                     | 158   | 303   | 92   |

Именно поэтому материальная выгода от использования более дешевой стали с низкой прокаливаемостью может быть перекрыта затратами, связанными с большей продолжительностью цементации.

На рис. 1.4 показаны примеры графиков распределения твердости в цементованном слое на образцах разного размера из одной марки стали, которые одновременно подвергались цементации и имели диффузионный слой одинаковой толщины. Поскольку интенсивность охлаждения уменьшается с увеличением размера образца, глубина упрочненного слоя и твердость на поверхности также уменьшаются.



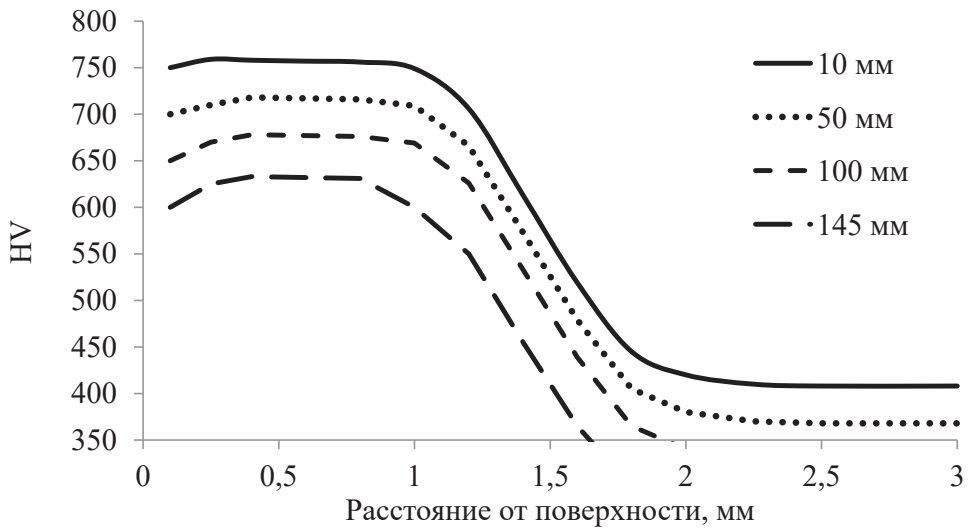


Рис. 1.4. Влияние диаметра образца на твердость после цементации и закали в масле. Образцы из одной марки стали с одинаковой толщиной диффузионного слоя

### 1.3. Марки цементуемых сталей

Цементуемая сталь обычно содержит 0,10...0,30 мас. % углерода. В табл. 1.2 приведены составы некоторых наиболее часто используемых сталей для цементации. Поверхностная концентрация углерода после цементации должна составлять от 0,60 мас. % для легированной стали и до 1,00...1,10 мас. % для нелегированной стали. Более высокое содержание углерода не обязательно приведет к более высокой твердости поверхности, т. к. с повышением содержания углерода увеличивается количество остаточного аустенита после закали. Верхний предел концентрации углерода в поверхностном слое определяется возможностью образования карбидов при выбранной температуре насыщения.

В качестве цементуемых углеродистых сталей используются качественные и высококачественные стали и реже стали обыкновенного качества марок Ст2 и Ст3; применение последних сокращается из-за их более низкой вязкости. Легированные цементуемые стали применяют для более напряженных деталей, а также более крупных размеров и сложной формы, т. к. они лучше прокаливаются и получают более

прочную сердцевину. Кроме того, они принимают закалку с охлаждением в менее резких охладителях, что уменьшает деформацию и опасность возникновения трещин.

Таблица 1.2

**Химический состав сталей, мас. %, наиболее часто используемых для цементации**

| Марка стали | C           | Cr          | Mn          | Ni          | Mo          | Другие         |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| 15          | 0,12...0,19 | ≤ 0,25      | 0,35...0,65 | ≤ 0,25      | —           | —              |
| 20          | 0,17...0,24 | ≤ 0,25      | 0,35...0,65 | ≤ 0,25      | —           | —              |
| 15X, 15XA   | 0,12...0,18 | 0,70...1,00 | 0,40...0,70 | ≤ 0,30      | —           | —              |
| 15XФ        | 0,12...0,18 | 0,80...1,10 | 0,40...0,70 | ≤ 0,30      | —           | 0,06...0,12 V  |
| 20X         | 0,17...0,23 | 0,70...1,00 | 0,50...0,80 | ≤ 0,30      | —           | —              |
| 18ХГТ       | 0,17...0,23 | 1,00...1,30 | 0,80...1,10 | ≤ 0,30      | —           | 0,03...0,09 Ti |
| 12ХН3А      | 0,10...0,16 | 0,60...0,90 | 0,30...0,60 | 2,75...3,15 | —           | —              |
| 12Х2Н4А     | 0,09...0,15 | 1,25...1,65 | 0,30...0,60 | 3,25...3,65 | —           | —              |
| 20ХН3А      | 0,17...0,24 | 0,60...0,90 | 0,30...0,60 | 2,75...3,15 | —           | —              |
| 20ХГНМ      | 0,18...0,23 | 0,40...0,70 | 0,70...1,10 | 0,40...0,70 | 0,15...0,25 | —              |
| 20Х2Н4А     | 0,16...0,22 | 1,25...1,65 | 0,30...0,60 | 3,25...3,65 | —           | —              |
| 18Х2Н4МА    | 0,14...0,20 | 1,35...1,65 | 0,25...0,55 | 4,00...4,40 | 0,30...0,40 | —              |
| 25Х2Н4МА    | 0,21...0,28 | 1,35...1,65 | 0,25...0,55 | 4,00...4,40 | 0,30...0,40 | —              |

После цементации стали закаливаются с достижением высокой твердости только в насыщенном поверхностном слое — чаще толщиной до 1,5 мм и сохраняют при этом вязкую сердцевину со сравнительно невысокой твердостью. Поскольку содержание углерода в поверхностном слое повышенное, то твердость (60...62 HRC) и износостойкость высокие. Однако контактная прочность пониженная из-за малой толщины поверхностного слоя и особенно из-за сравнительно резкого перепада твердости к более мягкой и менее прочной сердцевине детали. Более резкий переход твердости у углеродистых сталей, используемых поэтому для работы с меньшими давлениями, и менее резкий — у легированных, имеющих более высокие прочность и твердость в сердцевине после закалки.

#### 1.4. Выбор глубины упрочненного слоя

В чертежах обычно указывается глубина упрочненного слоя готового изделия. Однако требуемая глубина упрочненного слоя после цементации должна быть немного больше с учетом допуска на после-

дующие операции шлифовки. Некоторые критерии выбора глубины упрочненного слоя приведены ниже, а также в табл. 1.3:

1. При абразивном износе глубина упрочненного слоя на поверхности детали должна с запасом превышать допустимую глубину износа детали.

2. Для точечно нагруженных деталей глубина упрочненного слоя должна быть достаточной для предотвращения пластической деформации основного металла (например, для вала с установленным на нем игольчатым подшипником минимальная глубина упрочненного слоя обычно составляет 0,8 мм).

3. При воздействии на деталь изгибающих нагрузок и кручения оптимальное соотношение глубины упрочненного слоя и сечения детали должно составлять примерно 0,1...0,2, однако встречаются и большие диапазоны (0,02...0,21).

4. При эксплуатации в условиях усталостного растяжения повышение усталостной прочности при цементации происходит, только если на детали имеются концентраторы напряжений.

Таблица 1.3

**Основные правила выбора глубины упрочненного слоя**

| Тип детали   | Рекомендуемая глубина упрочненного слоя   | Примечание                                 |
|--|---|--|
| Зубчатые колеса  | $(0,15...0,20) \times \text{модуль зуба}$                                       | Для оптимальной эксплуатационной стойкости |
| Тонкостенные детали  | не более $0,2 \times \text{толщина стенки}$                                     | С учетом риска сквозной цементации         |
| Детали, подвергаемые поверхностной нагрузке (кольца подшипников) | $(3...4) \times \text{глубина, на которой наблюдаются максимальные напряжения}$ | -  |

## 1.5. Технология газовой цементации

.....

Процесс цементации включает в себя следующие операции:

1. Для садочных печей периодического или непрерывного действия (например, толкательных) — загрузка деталей в корзины или приспособления.

2. Предварительная мойка (по возможности).

3. Фосфатирование (по возможности, но обычно не используется).

4. Загрузка в печь для подогрева (по возможности).

5. Загрузка корзины или приспособления в цементационную печь: при использовании конвейерных печей детали можно укладывать непосредственно на конвейер, для иных типов печей (шнековые или барабанные) мелкие детали можно загружать непосредственно в печь.

6. Когда садка деталей прогревается до температуры цементации ( $900\ldots 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), начинается активный процесс насыщения, который продолжается до достижения требуемой толщины цементованного слоя.

7. Цементованные детали обычно подвергаются закалке в масле, но также можно использовать воду, растворы полимеров или поток сжатого газа.

8. Закаленные в масле детали обычно моют.

9. Практически все детали подвергаются низкотемпературному отпуску при температуре  $150\ldots 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 1. 5 показан типичный режим цементации с непосредственной закалкой с цементационного нагрева после подстуживания.

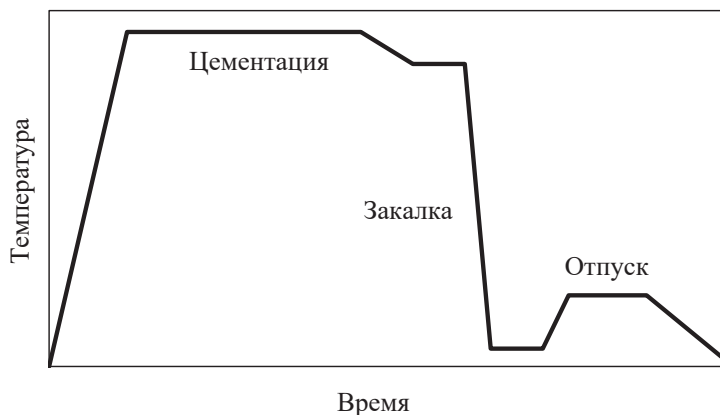


Рис. 1.5. Типичный режим цементации с последующей закалкой и низкотемпературным отпуском

При цементации обычно не требуется высокая чистота поверхности. Достаточно после механической обработки промыть детали в растворе щелочи для удаления смазочно-охлаждающих жидкостей и масел. Если промывки недостаточно, очистка деталей может быть совмещена с предварительным оксидированием поверхности при температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Подогрев до температуры  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  используется также для сокращения продолжительности цикла химико-термической обработки и уменьшения

перепада температуры по сечению деталей при их загрузке в разогретую цементационную печь. Следует отметить, что предварительное оксидирование приводит к незначительному ухудшению шероховатости поверхности. Это следует учитывать при обработке деталей, для которых важна величина шероховатости поверхности после цементации.

После окончательной закалки цементованных деталей могут наблюдаться «мягкие» пятна на поверхности. Эти пятна формируются из-за участков пассивации на поверхности детали, в которых происходит локальное подавление или замедление реакций и процессов, протекающих при цементации. Такая проблема может наблюдаться при насыщении холоднодеформированных сталей после некоторых операций механической обработки. Причины данного явления не были подробно исследованы, а само явление проявляется эпизодически. Дробеструйная обработка, фосфатирование или предварительное оксидирование обычно позволяют избежать формирования мягких пятен.

Наиболее распространенный вид цементации — газовая цементация, которая обычно производится с использованием газового карбюризатора, ее можно осуществлять как при атмосферном, так и при пониженном давлении. При газовой цементации углерод переносится из газа к поверхности стали посредством реакции между  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , протекающей на поверхности детали, что приводит к адсорбции атомов углерода. Затем углерод диффундирует вглубь металла.

Печная атмосфера находится при давлении, слегка превышающем атмосферное, и состоит главным образом из азота (в качестве нейтрального газа),  $\text{CO}$  и водорода (в качестве активных газов). В печную атмосферу добавляется небольшое количество углеводородов (пропан для цементации при повышенном давлении, метан, пропан или ацетилен — для цементации при пониженном давлении) для того, чтобы регулировать углеродный потенциал атмосферы.

## 1.6. Химические основы процесса цементации

.....

Термин «углеродный потенциал» используется для описания процесса управления печной атмосферой (науглероживание/обезуглероживание). Углеродный потенциал печной атмосферы  $C_p$  — это концентрация углерода в чистом железе в аустенитном состоянии при

равновесии с окружающим газом. Для полностью аустенитного состояния стали (при газовой цементации) зависимость между активностью углерода,  $a_c$ , и углеродным потенциалом выражается следующим уравнением:

$$a_c = \gamma^0 \frac{x_c}{1 - 2x_c}, \quad (1.1)$$

где  $x_c$  — содержание углерода, выраженное в мольных долях в соответствии со следующим выражением:

$$x_c = \frac{\frac{C_p}{12,01}}{\frac{C_p}{12,01} + \frac{(100 - C_p)}{55,85}}. \quad (1.2)$$

В уравнении (1.2) величины 12,01 и 55,85 — это молярный вес углерода и железа соответственно,  $\gamma^0$  — температурно-зависимый параметр, рассчитываемый по уравнению

$$\gamma^0 = \exp \left[ \frac{\left( 5115,9 + 8339,9 \cdot \frac{x_c}{1 - x_c} \right)}{T} - 1,9096 \right], \quad (1.3)$$

где  $T$  — температура, К.

При цементации протекают следующие основные химические реакции:



где  $\underline{\text{C}}$  — углерод, адсорбированный поверхностью стали.

Реакция (1.6) — наиболее быстрая, и поэтому она определяет скорость цементации. Иными словами, при цементации в основном происходит реакция между газами CO и H<sub>2</sub> на поверхности стали, приводящая к выделению атомарного углерода и выделению паров воды, которые уходят в печную атмосферу. В соответствии с этой реакцией углеродный потенциал атмосферы можно контролировать путем определения содержания паров воды в печной атмосфере измерением точки росы. Однако этот способ управления печной атмосферой сейчас практически не используется. В настоящее время углеродный потен-

циал определяется путем измерения концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере или, наиболее часто, посредством измерения содержания кислорода при помощи кислородного  $\lambda$ -зонда.

Заменить измерение точки росы контролем  $\text{CO}_2$  стало возможно благодаря допущению, что так называемая реакция «водяного газа» ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) протекает настолько быстро, что сразу устанавливается равновесие. Углеродный потенциал, определяемый реакцией (1.6), будет, согласно равновесию водяного газа, соответствовать определенной концентрации  $\text{CO}_2$ . При допущении равновесия в атмосфере трех газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) становится возможным использовать кислородный зонд для измерения и контроля углеродного потенциала. Однако в случае существенного отклонения от равновесия все методы контроля атмосферы могут давать различающиеся результаты. Поэтому, с точки зрения контроля, необходимо, чтобы атмосфера всегда находилась в состоянии, близком к равновесию.

Печная атмосфера должна содержать достаточно  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  для того, чтобы цементация проходила правильно и показывала хорошую воспроизводимость результатов. Также должен иметься достаточный приток свежего газа для замещения израсходованного  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  согласно реакции (1.6). Скорость переноса углерода из газа к поверхности детали уменьшается с течением времени насыщения, поскольку лимитирующей стадией процесса становится диффузия углерода вглубь стали. В садочной печи интенсивность подачи газа можно отрегулировать таким образом, чтобы в начале процесса цементации она была максимальной, а в конце — понижена.

Наибольшая скорость цементации, соответствующая максимальному значению коэффициента переноса углерода ( $k$ ), достигается в атмосфере, содержащей равное количество  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Это можно использовать на раннем этапе насыщения (например, первые 20...30 мин), чтобы увеличить скорость цементации путем увеличения соотношения  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Когда в печную атмосферу добавляется углеводород (пропан), происходит реакция между пропаном и водяным паром ( $\text{H}_2\text{O}$ ), сформировавшимся в процессе цементации, и образуется  $\text{CO}$ . На практике это реализуется автоматически при помощи системы управления печью:



Добавка пропана вызывает изменение состава атмосферы ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) и, следовательно, оказывает влияние на углеродный потенциал. Спо-

способность печной атмосферы насыщать поверхность углеродом определяется активностью углерода  $a_C^g$ , которая рассчитывается по формуле

$$a_C^g = \frac{K_3 \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}, \quad (1.8)$$

где  $K_3$  — постоянная химического равновесия реакции (1.6);  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{H_2O}$  — парциальные давления каждого газового компонента (при атмосферном давлении парциальное давление равняется концентрации каждого газового компонента, деленной на 100). Как было сказано выше, зная активность углерода, можно определить углеродный потенциал. Поскольку активность углерода в газе больше, чем активность углерода на поверхности детали, существует движущая сила, которая пропорциональна разнице ( $a_C^g - a_C^s$ ) при переносе углерода из газа на поверхность детали. Диффузия атомов углерода от поверхности вглубь металла пропорциональна градиенту концентрации углерода  $dc/dx$  на поверхности.

Поскольку должен преобладать баланс между переносом углерода из газа к поверхности и диффузией углерода внутрь металла, должны существовать следующие граничные условия на поверхности детали:

$$k(a_C^g - a_C^s) = -D_C \frac{dc}{dx}. \quad (1.9)$$

Левая часть выражения (1.9) учитывает перенос углерода из газа к поверхности, а правая часть — диффузию углерода в стали. Разница ( $a_C^g - a_C^s$ ) максимальна в начале цементации и в дальнейшем уменьшается, т.к.  $a_C^s$  (или концентрация углерода на поверхности) увеличивается. Коэффициент  $k$  — коэффициент массопереноса углерода, который учитывает ограниченную скорость реакции на поверхности,  $D_C$  — коэффициент диффузии углерода в аустените.

При малой продолжительности цементации (менее 1 ч) количество углерода на поверхности стали не успевает возрасти и активность углерода на поверхности,  $a_C^s$ , имеет намного меньшее значение, чем активность углерода в газе,  $a_C^g$ . При более длительной цементации градиент концентрации  $dc/dx$  вблизи поверхности уменьшается, что для продолжительных процессов насыщения приводит к уменьшению потока углерода (рис. 1.6). Это определяет следующие лимитирующие стадии переноса углерода при цементации:



1. Перенос углерода из газа к поверхности в начале процесса.
2. Диффузия углерода в металле ближе к концу процесса.

На перенос углерода в некоторой степени оказывает влияние шероховатость поверхности детали. Перенос углерода из газа к поверхности протекает намного быстрее для более грубой поверхности, которая обладает большей удельной площадью.

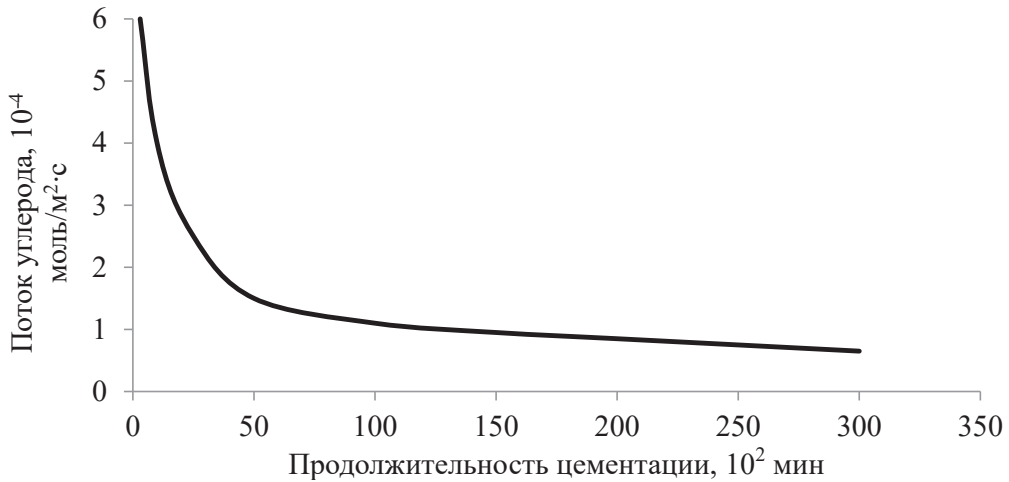


Рис. 1.6. Изменение величины потока углерода в зависимости от продолжительности цементации

## 1.7. Коэффициент легирования стали

При цементации легированной стали даже после длительной выдержки, при которой должно достигаться химическое равновесие между атмосферой и поверхностью, концентрация углерода на поверхности отличается от углеродного потенциала печной атмосферы. Обычно для легированных сталей концентрация углерода на поверхности немного выше, чем углеродный потенциал. Это связано с тем, что некоторые легирующие элементы (например, Cr, Mn, Mo) имеют высокое сродство с углеродом и уменьшают его активность в стали. Вследствие этого в легированной стали активность углерода будет меньше, чем в чистом железе. Для стали, содержащей такие легирующие элементы, как Si и Ni, которые увеличивают активность углерода

да, в соответствии с указанным принципом поверхностная концентрация углерода будет ниже, чем углеродный потенциал.

Поэтому в современных системах контроля углеродного потенциала печной атмосферы часто задается коэффициент легирования  $k_L$ , который определяется следующим выражением:

$$\%C_{\text{ЛЕГ}} = k_L \cdot C_p, \quad (1.10)$$

где  $\%C_{\text{ЛЕГ}}$  — концентрация углерода на поверхности металла при равновесии с атмосферой;  $C_p$  — углеродный потенциал печной атмосферы;  $k_L$  — коэффициент легирования, рассчитанный из термодинамических принципов. Значение коэффициента легирования для ряда цементуемых сталей приведено в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Коэффициент легирования, рассчитанный по среднему химическому составу сталей различных марок**

| Марка стали | Коэффициент легирования | Среднее значение |
|-------------|-------------------------|------------------|
| 15X         | 0,99...1,12             | 1,06             |
| 20X         | 1,05...1,16             | 1,10             |
| 18XГ        | 1,05...1,16             | 1,11             |
| 20XГ        | 1,07...1,19             | 1,13             |
| 20XГМ       | 1,00...1,11             | 1,05             |
| 15XГН       | 0,99...1,12             | 1,06             |
| 18XГН2М     | 1,00...1,13             | 1,06             |
| 20X2Н2М     | 1,05...1,19             | 1,13             |

Разработано несколько уравнений для расчета коэффициента легирования, например уравнение Гуннарсона. Одно из таких уравнений, учитывающих химический состав цементуемой стали, имеет следующий вид:

$$\log \left( \frac{C_p}{C} \right) = 0,055 \cdot \text{Si} - 0,013 \cdot \text{Mn} - 0,040 \cdot \text{Cr} + 0,014 \cdot \text{Ni} - 0,013 \cdot \text{Mo} - \\ - 0,013 \cdot \text{Al} - 0,104 \cdot \text{V} - 0,009 \cdot \text{Cu} - 0,013 \cdot \text{W} + 0,009 \cdot \text{Co} \quad (1.11)$$

## 1.8. Диффузия углерода

.....

После того, как углерод адсорбируется поверхностью стали, он начинает диффундировать в направлении градиента концентрации согласно второму закону Фика:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C_c}{\partial x^2}. \quad (1.12)$$

Процесс диффузии — термически активируемый, т. е., чем выше температура, тем быстрее протекает процесс. Для определения коэффициента диффузии  $D_c$ , используется следующее уравнение:

$$D_c = D_c^0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (1.13)$$

где  $D_c$  — коэффициент диффузии;  $D_c^0$  — постоянная;  $Q$  — энергия активации;  $T$  — температура, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Таблица 1.5

Коэффициенты диффузии углерода и азота

| Элемент | $D_c^0$ , м <sup>2</sup> /с | $Q$ , кДж/моль | $D$ (900 °С), м <sup>2</sup> /с |
|---------|-----------------------------|----------------|---------------------------------|
| С       | $11 \times 10^{-6}$         | 129            | $20 \times 10^{-12}$            |
| N       | $20 \times 10^{-6}$         | 145            | $7 \times 10^{-12}$             |

Как показано на рис. 1.7, время, требуемое для получения определенной глубины цементованного слоя, существенно изменяется в зависимости от температуры процесса. Для плоской поверхности глубина диффузионного слоя увеличивается с течением времени цементации согласно уравнению

$$h = k \cdot \sqrt{t}. \quad (1.14)$$

Для конкретной температуры и углеродного потенциала это означает, что, например, для увеличения толщины цементованного слоя в два раза необходимо увеличить продолжительность цементации в четыре раза.

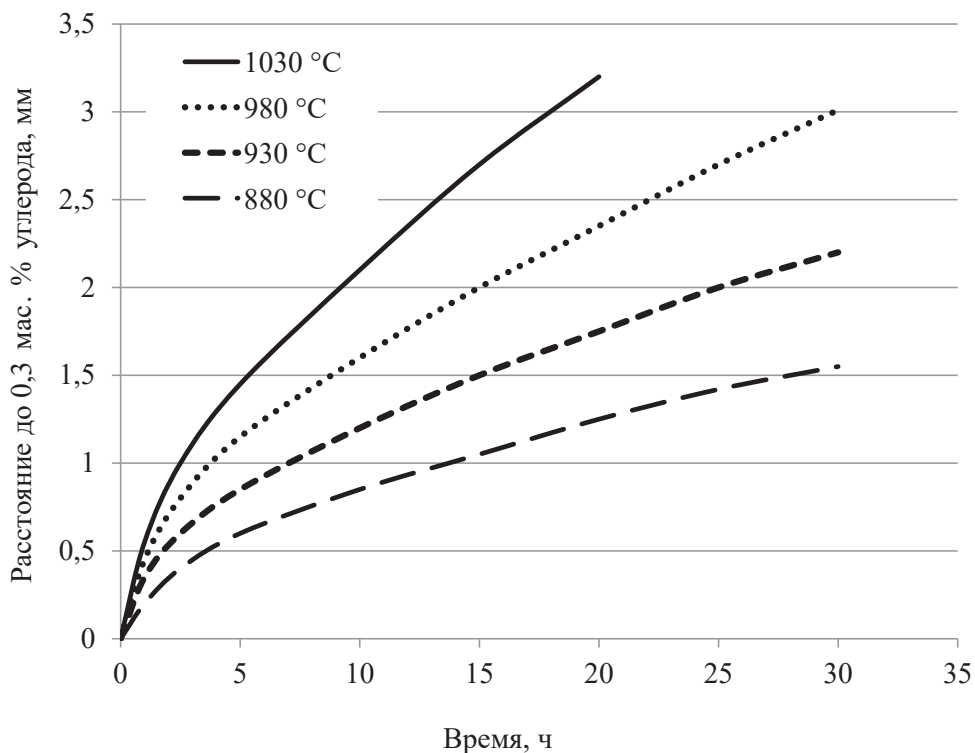


Рис. 1.7. Зависимость глубины упрочненного слоя от температуры и продолжительности цементации

### 1.9. Образование карбидов и сажи

Один из способов ускорения процесса цементации — это увеличение углеродного потенциала  $C_p$ . Однако существует ограничение, связанное с риском образования карбидов в диффузионном слое. Для любой комбинации химического состава стали и температуры цементации существует верхний предел  $C_p$ , при котором в поверхностном слое формируется нежелательная карбидная фаза. На рис. 1.8 показан пример того, как предел образования карбидов изменяется в зависимости от температуры для разных марок стали.

Еще один верхний предел значения углеродного потенциала атмосферы связан с образованием сажи в печном пространстве. Обычно предел образования карбидов и предел образования сажи практически совпадают (рис. 1.9).

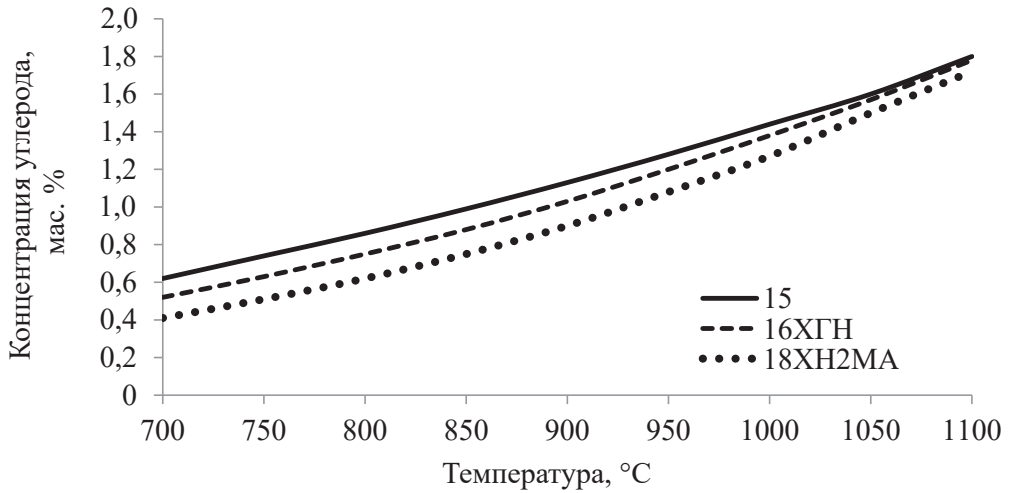


Рис. 1.8. Расчетный предел образования карбидов в цементованном слое для разных марок стали

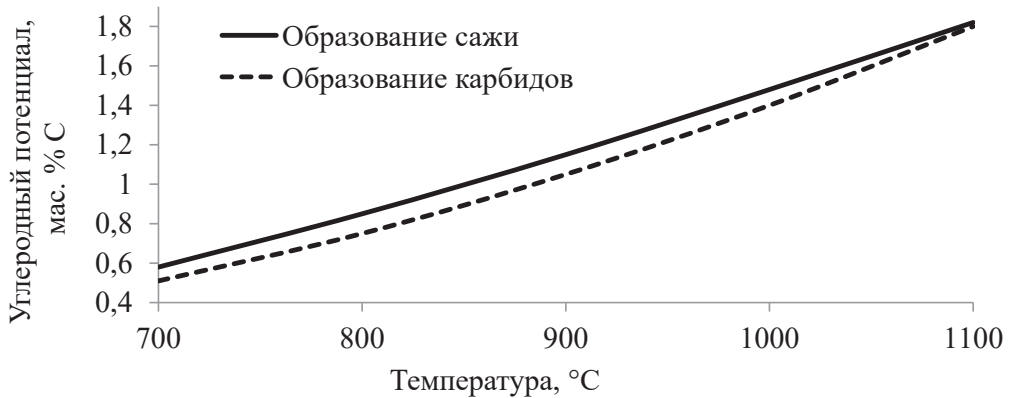
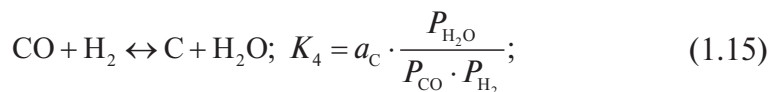


Рис. 1.9. Пределы образования карбидов и сажи при цементации стали 18ХГ

## 1.10. Контроль углеродного потенциала

Углеродный потенциал пропорционален одному или нескольким соотношениям, что следует из условий равновесия:



$$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{O}_2; K_5 = a_{\text{C}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}; \quad (1.16)$$

$$\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2; K_6 = a_{\text{C}} \cdot \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}}}, \quad (1.17)$$

где  $a_{\text{C}}$  — активность углерода в печной атмосфере, которая является мерой концентрации углерода, используемой при расчетах химического равновесия. Верхний предел активности углерода в атмосфере — это значение, при котором образуется сажа ( $a_{\text{C}} = 1$ ) при определенной температуре.

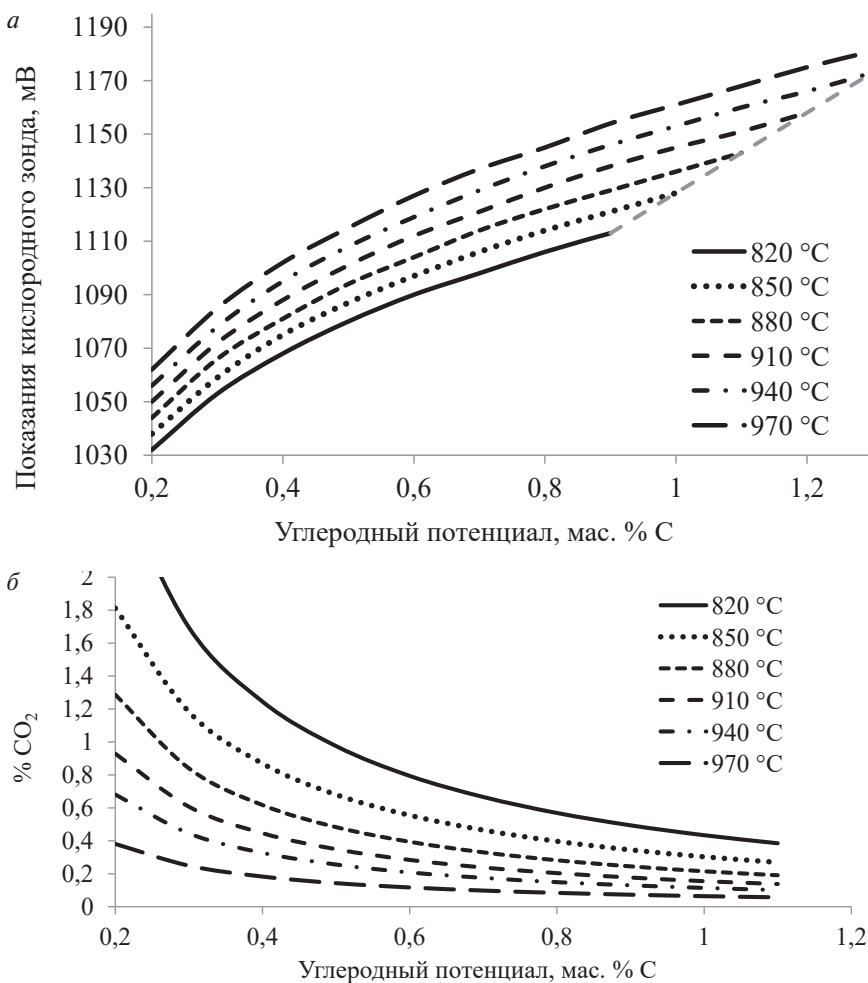


Рис. 1. 10. Взаимосвязь между углеродным потенциалом, температурой и:  
 а — показаниями кислородного зонда, б — концентрацией  $\text{CO}_2$   
 (для атмосферы, содержащей 20 % CO)

Концентрация  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в атмосфере обычно постоянна и известна. По этой причине достаточно определять углеродный потенциал атмосферы путем измерения  $\text{O}_2$  кислородным зондом,  $\text{CO}_2$  — инфракрасным датчиком или  $\text{H}_2\text{O}$  — путем определения точки росы. Наиболее распространенным методом является использование кислородного зонда. Для определения углеродного потенциала также требуется знать температуру печной атмосферы.

На рис. 1.10 показана взаимосвязь между температурой, углеродным потенциалом и составом атмосферы. График применим для атмосферы с постоянной концентрацией  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Содержание  $\text{CO}$  зависит от того, как готовится печная атмосфера и практически не изменяется со временем. С другой стороны, содержание  $\text{CO}_2$  изменяется в зависимости от интенсивности, с которой детали абсорбируют углерод, и от скорости поступления кислорода в печь. Для того, чтобы задавать определенный уровень углеродного потенциала, контролируется концентрация  $\text{CO}_2$ , температура точки росы или значение кислородного зонда путем добавления пропана, другого углеводорода или воздуха.

## 1. 11. Газоанализаторы

.....

Наиболее часто для анализа состава печной атмосферы используются следующие методы: кислородный зонд; инфракрасный анализатор  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$ ; измерение содержания  $\text{H}_2$ ; определение содержания влаги путем измерения точки росы.

### Кислородный зонд

При использовании кислородного зонда парциальное давление кислорода определяется непосредственно в рабочей камере печи при помощи кислородного  $\lambda$ -зонда. Зонд или датчик состоит из керамической трубки, помещенной в защитный кожух. Внутри керамической трубки подается воздух, а снаружи — в зазоре между керамической трубкой и кожухом находится печная атмосфера. Разница между концентрацией кислорода внутри и снаружи керамической трубки измеряется в виде ЭДС при помощи ячейки из оксида циркония с платиновыми электродами, установленными на двух ее сторонах. Напряжение (мВ) является прямой мерой парциального давления кислорода в атмосфере. Кислородный зонд используется для контроля атмосферы эндогаза.

Для циркониевого зонда ЭДС измерительной ячейки выражается в форме уравнения Нернста, мВ:

$$E_C = -0,0275 \cdot T_R \cdot \log_{10} \left( \frac{p_0}{p_1} \right), \quad (1.18)$$

где  $T_R$  — абсолютная температура по шкале Рэнкина ( $[^\circ R] = [^\circ C] + 273,15 \cdot 9/5$ );  $p_0$  и  $p_1$  — парциальное давление кислорода на внутреннем и внешнем электроде соответственно.

В печной атмосфере, как уже упоминалось, протекает следующая обратимая реакция:



Уравнение равновесия для реакции (1.19) следующее:

$$K_6 = a_C \cdot \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}}, \quad (1.20)$$

где  $K_6$  — температурно-зависимая постоянная равновесия;  $P_{O_2}^{1/2}$  и  $P_{CO}$  — парциальное давление кислорода и CO;  $a_C$  — активность углерода. Постоянная равновесия зависит от температуры следующим образом:

$$\log_{10} K_6 = 4,5713 + \frac{10638}{T_R}. \quad (1.21)$$

Наконец, экспериментально установлено, что активность углерода,  $a_C$ , связана с углеродным потенциалом,  $C_p$ , следующим выражением:

$$a_C = 1,07 \cdot q \left( 10^{\frac{3751}{T_R}} \right) \cdot \left( \frac{C_p}{1 - 19,6 \cdot C_p} \right), \quad (1.22)$$

где  $q$  — величина, зависящая от обрабатываемого сплава. Значение  $q$  для углеродистых сталей близко к 1,00. Для легированных сталей желательно использовать поправочный коэффициент, применяя следующие формулы.

| Учитываемый элемент | Добавка к значению $q = 1$           |
|---------------------|--------------------------------------|
| Si                  | $0,15 \cdot Si + 0,33 \cdot Si^2$    |
| Mn                  | $0,0365 \cdot Mn$                    |
| Cr                  | $-0,13 \cdot Cr + 0,0055 \cdot Cr^2$ |
| Ni                  | $0,03 \cdot Ni + 0,00365 \cdot Ni^2$ |
| Mo                  | $-0,025 \cdot Mo - 0,01 \cdot Mo^2$  |



| Учитываемый элемент | Добавка к значению $q = 1$                          |
|---------------------|---|
| Al                  | $-0,03 \cdot \text{Al} - 0,02 \cdot \text{Al}^2$    |
| Cu                  | $-0,016 \cdot \text{Cu} - 0,0014 \cdot \text{Cu}^2$ |
| V                   | $-0,22 \cdot \text{V} + 0,01 \cdot \text{V}^2$      |

Совместно рассматривая выражения (1.18), (1.20), (1.21) и (1.22), можно вывести уравнение для определения углеродного потенциала исходя из показаний зонда

$$C_p = \frac{3,792 \cdot e^Z}{\frac{324,3 \cdot q}{P_{\text{CO}}} + e^Z}, \quad (1.23)$$

где

$$Z = \frac{E_c - 820,7}{0,0239} \cdot T_R. \quad (1.24)$$

Отметим, что величина  $q/P_{\text{CO}}$  является поправочным коэффициентом, который используется в большинстве промышленных контроллеров для согласования величины углеродного потенциала, показываемого прибором, с результатами фольговой пробы или иных калибровочных тестов.

### Инфракрасный газоанализатор

Инфракрасный (ИК) анализатор используется для анализа многоатомных газов. Обычно анализируется содержание  $\text{CO}_2$ , но так же можно определять содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Принцип работы ИК-анализатора основан на том, что многоатомные газы поглощают ИК-излучение в определенном для каждого газа диапазоне длин волн. Излучение от источника инфракрасного излучения в левой части рисунка разделяется на два пучка, один из которых проходит через ячейку, заполненную эталонным газом, а другой — через ячейку, заполненную анализируемым газом. В правой части рисунка изображен детектор, выходной сигнал которого определяется разницей поглощения двух пучков. Анализ содержания  $\text{CO}_2$  обычно используется для контроля атмосфер, состоящих из азот-метанола и эндогаза. Для более точного контроля данный метод совмещается с анализом  $\text{CO}$ . Анализ  $\text{NH}_3$  применяется для печных атмосфер, содержащих аммиак и использующихся при азотировании и нитроцементации.

### **Измерение содержания водорода**

Для измерения содержания водорода используются разные методы, но наиболее распространенным является метод, основанный на теплопроводности газа. Этот метод достоверен, т. к. водород имеет очень высокую теплопроводность по сравнению с другими газами. Обычно применяется установка для анализа теплопроводности, в основе которой находится электрическая цепь с мостом Уитстона. Температура резистора, находящегося в контакте с анализируемым газом, изменяется в зависимости от концентрации водорода, следовательно, будет изменяться и сопротивление резистора, что и является мерой содержания водорода. Анализ содержания водорода совместно с анализом содержания  $H_2O$  используются для контроля азот-водородных и аргон-водородных атмосфер, а также (совместно с анализом  $NH_3$ ) для определения азотного потенциала при азотировании.

### **Определение точки росы**

Принцип измерения точки росы состоит в охлаждении зеркала до температуры, при которой можно визуально наблюдать конденсацию влаги (росу) из печного газа, подаваемого на зеркало. Температура, при которой происходит конденсация влаги, считается точкой росы. В современных приборах, обладающих высокой точностью и позволяющих автоматически регистрировать точку росы, принцип работы основан на измерении изменения электрических свойств ряда оксидных соединений в зависимости от концентрации воды.

## **1.12. Режимы цементации**

.....

Профиль концентрации углерода в поверхностном слое детали после цементации зависит от изменения температуры и углеродного потенциала в течение процесса. Рассмотрим четыре режима цементации, чаще всего применяемых в промышленности. Первый режим (рис. 1.11) заключается в том, что углеродный потенциал повышается, пока детали прогреваются до температуры цементации. После этого углеродный потенциал и температура поддерживаются на постоянном уровне в течение всей продолжительности насыщения.

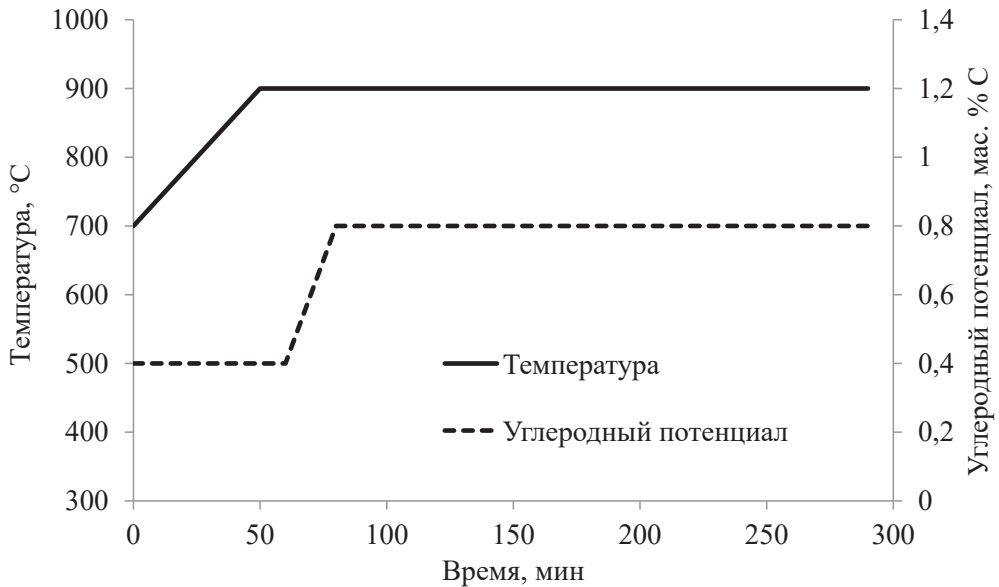


Рис. 1.11. Режим цементации 1: углеродный потенциал повышается во время прогрева деталей, а затем температура и углеродный потенциал не изменяются на протяжении всего процесса насыщения

Выбор температуры цементации определяется маркой стали (ростом аустенитных зерен) и оборудованием печи (износом и долговечностью приспособлений и оснастки). На практике в настоящее время используется температура 920...950 °C, но есть возможности для дальнейших разработок и исследований.

Во втором режиме (рис. 1.12) температура в печи снижается перед проведением закалки (подстуживание) для уменьшения деформации и коробления деталей.

Третий режим (рис. 1.13) — это так называемый ускоренный процесс. В течение большей части цементации углеродный потенциал значительно выше, чем требуемая концентрация углерода. Перед выгрузкой деталей из печи углеродный потенциал уменьшается, чтобы обеспечить на поверхности требуемое содержание углерода. Температура постоянна в течение всего процесса насыщения.

Четвертый режим (рис. 1.14) идентичен третьему, за исключением того, что перед выгрузкой деталей (закалкой) производится снижение температуры.

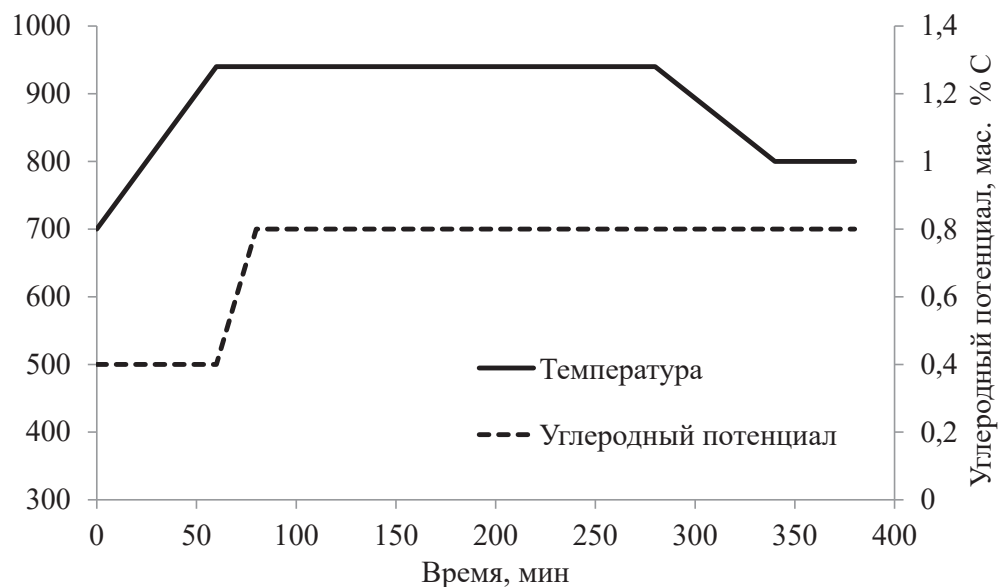


Рис. 1.12. Режим цементации 2: понижение температуры перед закалкой (подстуживание)

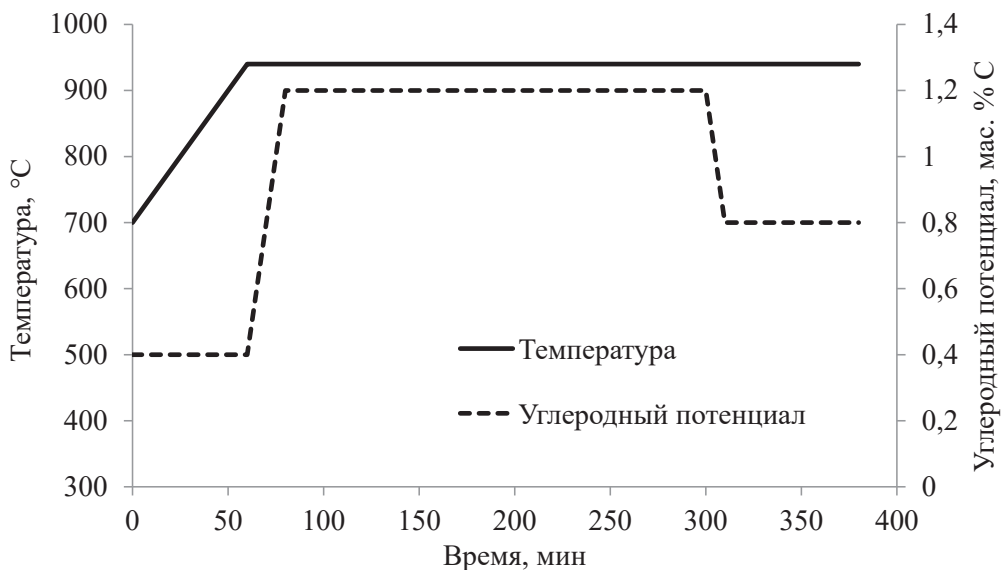


Рис. 1.13. Режим цементации 3: ускоренный режим

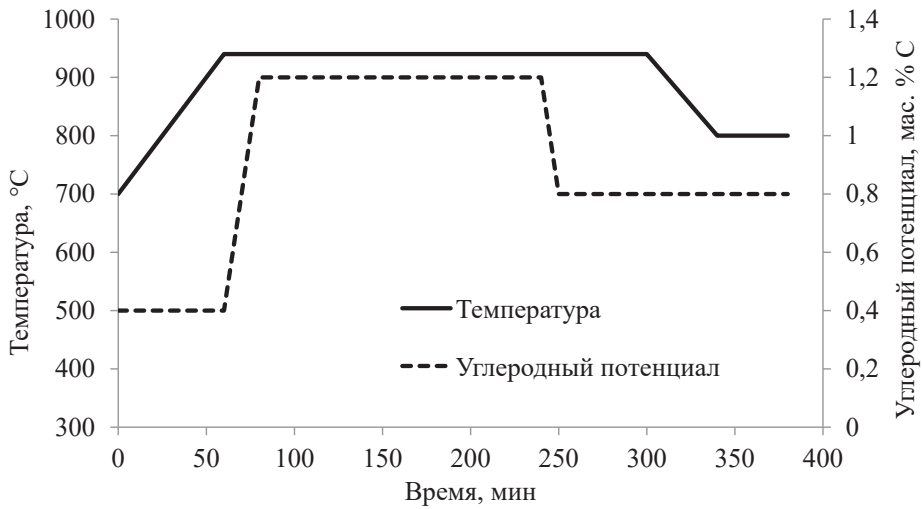


Рис. 1.14. Режим цементации 4: ускоренный режим с подстуживанием

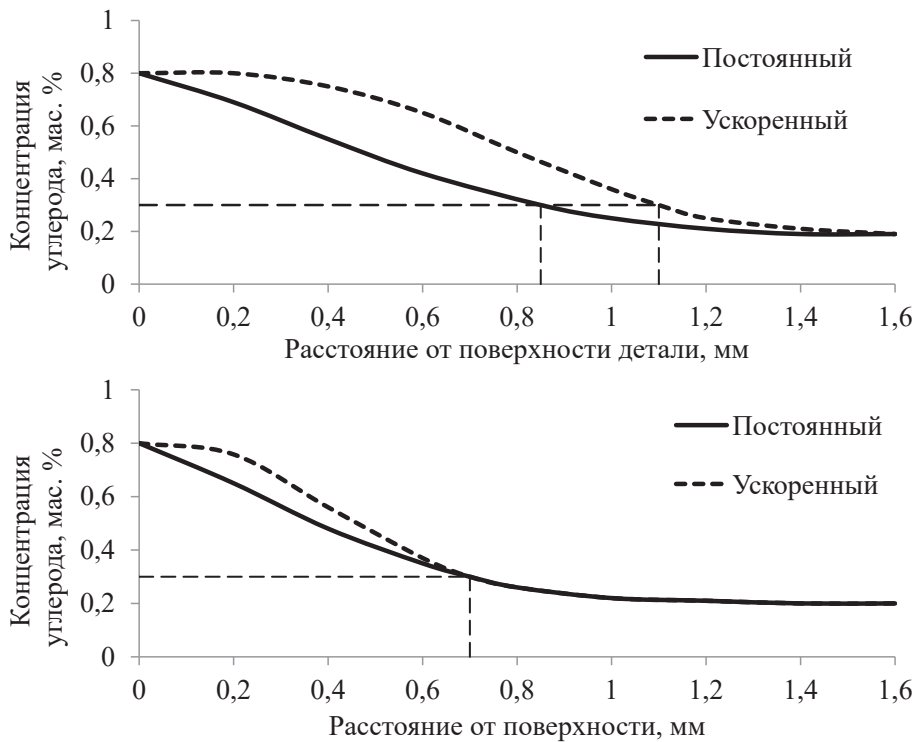


Рис. 1.15. Профили концентрации углерода, полученные после цементации с постоянным углеродным потенциалом и после ускоренной цементации:

*а* — одинаковое время цементации; *б* — одинаковая глубина упрочненного слоя

Профили концентрации углерода, полученные после ускоренных процессов, отличаются от профилей, полученных после процессов с постоянным значением углеродного потенциала (см. рис. 1.15). Ускоренный процесс обеспечивает более глубокий профиль концентрации углерода при одинаковом времени цементации, т. е. если требуется определенная глубина цементованного слоя, ускоренный процесс обеспечит ее гораздо быстрее. Отметим, что при ускоренном процессе наблюдается более глубокая поверхностная зона с высоким содержанием углерода.

### 1.13. Микроструктура цементованных сталей

.....

Микрофотографии, приведенные на рис. 1.16—1.18, показывают типичную микроструктуру стали 12ХН3А после цементации, закалки в масло и низкотемпературного отпуска. На рис. 1.16 приведена микроструктура поверхности, которая представляет собой мартенсит и небольшое количество остаточного аустенита. На рис. 1.17 показана микроструктура в переходной зоне (мартенсит и бейнит), на рис. 1.18 — микроструктура сердцевины (феррит, бейнит, мартенсит).

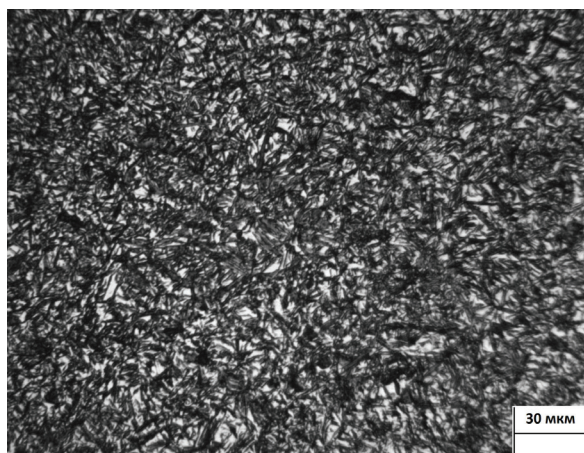


Рис. 1.16. Микроструктура цементованного слоя детали из стали 12ХН3А после закалки и низкого отпуска

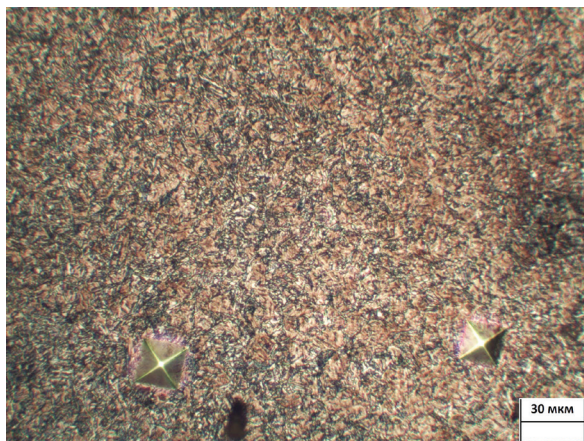


Рис. 1.17. Микроструктура переходной зоны детали из стали 12ХН3А после закалки и низкого отпуска



Рис. 1.18. Микроструктура сердцевины детали из стали 12ХН3А после закалки и низкого отпуска

При газовой цементации парциальное давление кислорода в атмосфере печи составляет около  $10^{-21}$  МПа. Такое низкое парциальное давление означает, что атмосфера является восстановительной по отношению к оксидам железа. Однако такого давления достаточно для того, чтобы окислять легирующие элементы с высоким сродством кислороду, например Mn, Si, Cr. Эти элементы могут окисляться и образовывать оксиды на границах зерен. Образование оксидов приводит к обеднению поверхности легирующими элементами, что, в свою очередь, приводит к уменьшению устойчивости переохлажденного аустенита



и появлению вблизи поверхности зоны продуктов диффузионного распада аустенита (феррит, перлит, бейнит). В результате на поверхности формируется пониженный уровень сжимающих напряжений или даже образуются растягивающие напряжения. Глубина окисления обычно составляет примерно 25 мкм. Считается, что на каждый 1 мм цементованного слоя приходится 10 мкм окисленного слоя.

Внутреннее окисление снижает механические свойства детали. Однако являются ли сами оксиды вредными или нет в настоящее время не известно. Очевидно, что зона продуктов диффузионного превращения аустенита с ее низкой твердостью, низким уровнем сжимающих напряжений и возможным появлением растягивающих напряжений является причиной снижения усталостной прочности. Это проявляется при усталостных испытаниях, главным образом, когда число усталостных циклов превышает  $10^4$ . При меньшем числе циклов наличие зоны продуктов диффузионного превращения аустенита практически не влияет на усталостную прочность. С другой стороны, структура зоны продуктов диффузионного превращения аустенита оказывает положительное влияние на контактную усталость, т. к. обеспечивает лучшее распределение нагрузки благодаря своей мягкости.

Негативное влияние внутреннего окисления может быть уменьшено при использовании стали с более высокой устойчивостью переохлажденного аустенита. Существуют стали, которые были разработаны специально для снижения степени внутреннего окисления и которые содержат пониженное количество Mn, Si и Cr. Одним из способов компенсации обеднения твердого раствора по легирующим элементам вследствие окисления — использование вместо цементации нитроцементацию. Нитроцементация очень похожа на цементацию, но при этом повышается устойчивость переохлажденного аустенита на поверхности вследствие легирования азотом. При вакуумной цементации внутреннего окисления не наблюдается.

Еще одним дефектом цементованного слоя является обезуглероживание поверхности. Даже небольшое уменьшение содержания углерода в поверхностном слое может привести к значительному снижению уровня механических свойств. Обезуглероживание уменьшает твердость поверхности и уровень сжимающих напряжений и может стать причиной снижения усталостной прочности. При усталостном изгибе положительный эффект от цементации может быть полностью утрачен.



Обезуглероживание поверхности свойственно тем деталям, которые после цементации подвергаются механической обработке, а затем — нагреву под закалку в воздушной атмосфере или в атмосфере с низким углеродным потенциалом. Если в конце процесса цементации углеродный потенциал сильно снижается, то происходит обезуглероживание. Если обезуглероживание значительно, на поверхности может сформироваться слой феррита, который обнаруживается при исследовании микроструктуры. Однако при травлении шлифа азотной кислотой феррит можно спутать с остаточным аустенитом. Если степень обезуглероживания невелика, на поверхности формируется лишь зона продуктов диффузионного распада аустенита. Весьма сложно отличить зону продуктов диффузионного распада аустенита, образованную вследствие обезуглероживания, от полученной вследствие внутреннего окисления.

Обезуглероживание весьма редко встречается при цементации в современных печах с контролем атмосферы.

Если углеродный потенциал печной атмосферы слишком высок, в поверхностном слое детали могут образоваться карбиды. Слишком высокая активность углерода в атмосфере при температуре выше  $A_{cm}$  приводит к выделению цементита. Образование карбидов может также происходить в процессе подстуживания до температуры закалки, если содержание углерода выше эвтектоидного.

Карбиды могут иметь разную форму: существовать в виде отдельных частиц на границах аустенитных зерен, сплошной карбидной (цементитной) сетки на границах зерен, пленки на поверхности детали (редко), внутризеренных частиц, сформировавшихся внутри аустенитного зерна (редко). Сплошная карбидная сетка очень сильно снижает вязкость и усталостную прочность. В то же время исследования показывают, что не замкнутая карбидная сетка не оказывает отрицательного влияния на усталостную прочность. Карбиды оказывают негативное влияние на сопротивление контактной усталости при большом числе циклов. Однако пересыщенные углеродом стали (до 2...3 мас. % C) с высоким содержанием карбидов в поверхностном слое могут обладать повышенным сопротивлением абразивному износу. На рис. 1.19–1.21 показаны примеры выделившихся в цементованном слое карбидных частиц.



Рис. 1.19. Тонкая сетка по границам зерен, состоящая из мелких карбидных частиц

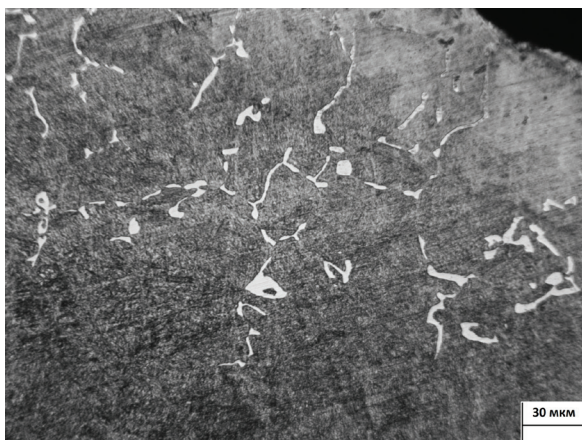


Рис. 1.20. Грубые выделения карбидов по границам зерен в виде сплошной и незамкнутой сетки

В структуре цементованного слоя всегда имеется некоторое количество остаточного аустенита. Аустенит является стабильной фазой в процессе насыщения, но при закалке он становится сначала метастабильным, а затем, при температуре начала мартенситного превращения  $M_n$  — нестабильным и претерпевает бездиффузионное мартенситное превращение. С повышением содержания углерода температура  $M_n$  снижается, т. е. в поверхностном слое температура  $M_n$  будет отличаться от температуры  $M_n$  сердцевины (табл. 1.6).

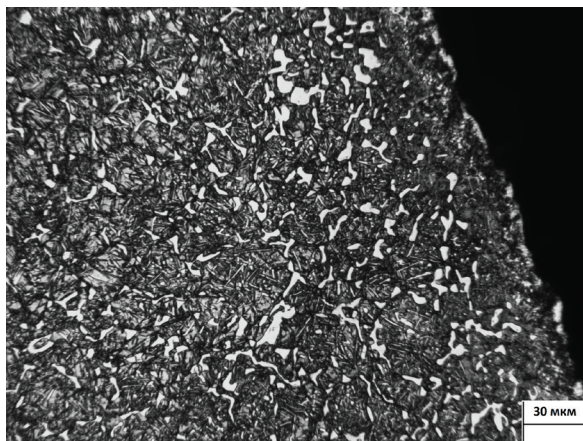


Рис. 1.21. Грубые выделения карбидов в виде сетки и отдельных частиц по границам и внутри зерен

Таблица 1.6

**Изменение температуры начала мартенситного превращения,  $M_n$ , в сердцевине, на глубине упрочненного слоя и на поверхности цементованных деталей из двух разных марок стали**

| Марка стали | Температура $M_n$ , °C |   |                                  |
|-------------|------------------------|---|----------------------------------|
|             | Сердцевина             | В точке с заданным содержанием углерода | На поверхности при 0,80 мас. % C |
| 18ХГ        | 400                    | 350 для 0,33 мас. % C                   | 200                              |
| 12ХН3А      | 420                    | 370 для 0,25 мас. % C                   | 140                              |

Зависимость температуры  $M_n$  от состава стали может выражаться уравнением

$$M_n = 561 - 474 \cdot C - 33 \cdot Mn - 17 \cdot Ni - 17 \cdot Cr - 21 \cdot Mo. \quad (1.25)$$

Количество образующегося мартенсита зависит от разницы температур между  $M_n$  и текущей температурой превращения. Весь аустенит превращается в мартенсит при температуре  $M_k$ , которая обычно на 150...200 °C ниже  $M_n$ . Для определения количества остаточного аустенита обычно используется уравнение Коистинена — Марбургера, которое дает достаточно хорошее соответствие с экспериментальными данными:

$$P_\gamma = e^{-0,011(M_n - t)}, \quad (1.26)$$

где  $P_\gamma$  — объемная доля аустенита;  $M_n$  — температура начала мартенситного превращения, °C;  $t$  — температура, °C.

Когда количество остаточного аустенита составляет более 10 %, его можно различить в микроструктуре как белые области между пластинами или иглами мартенсита. Если количество аустенита меньше 10 %, его трудно различить визуально. Обычно используется следующее правило: к количеству остаточного аустенита, определенному при помощи микроскопа, необходимо добавить 10...15 %. Таким образом, если при анализе микроструктуры установлено, что количество остаточного аустенита составляет 25 %, то его реальное содержание может составить 35...40 %. Наиболее точный метод оценки количества остаточного аустенита — это рентгеноструктурный анализ.

При увеличении количества остаточного аустенита уменьшается твердость поверхности и снижается уровень сжимающих напряжений. Еще одним отрицательным свойством остаточного аустенита в диффузионном слое является его склонность к превращению в хрупкий неотпущенный мартенсит под воздействием нагрузки. Положительные аспекты остаточного аустенита связаны в основном с его хорошей вязкостью, благодаря чему замедляется распространение трещин, а также с его способностью уменьшать градиент напряжений. Кроме того, когда остаточный аустенит превращается в мартенсит, создаются сжимающие остаточные напряжения.

На данный момент достоверно неизвестно, как остаточный аустенит влияет на усталостную прочность. Считается, что при нормальной твердости поверхности наличие 20...30 % остаточного аустенита в структуре не влияет на усталостную прочность. Тем не менее, максимальное количество остаточного аустенита зачастую оговаривается в нормативной документации. Иногда оговаривается и нижний предел содержания остаточного аустенита. На рис. 1.22 приведена зависимость, показывающая снижение усталостной прочности при повышении содержания остаточного аустенита.

Количество остаточного аустенита можно контролировать концентрацией углерода в поверхностном слое и температурой закалки. Для снижения количества остаточного аустенита детали можно обрабатывать холодом после закалки. Обработка холодом обязательна для ответственных деталей (например, инструментов, деталей самолетов), чтобы при дальнейшей эксплуатации не происходило самопроизвольное мартенситное превращение остаточного аустенита.

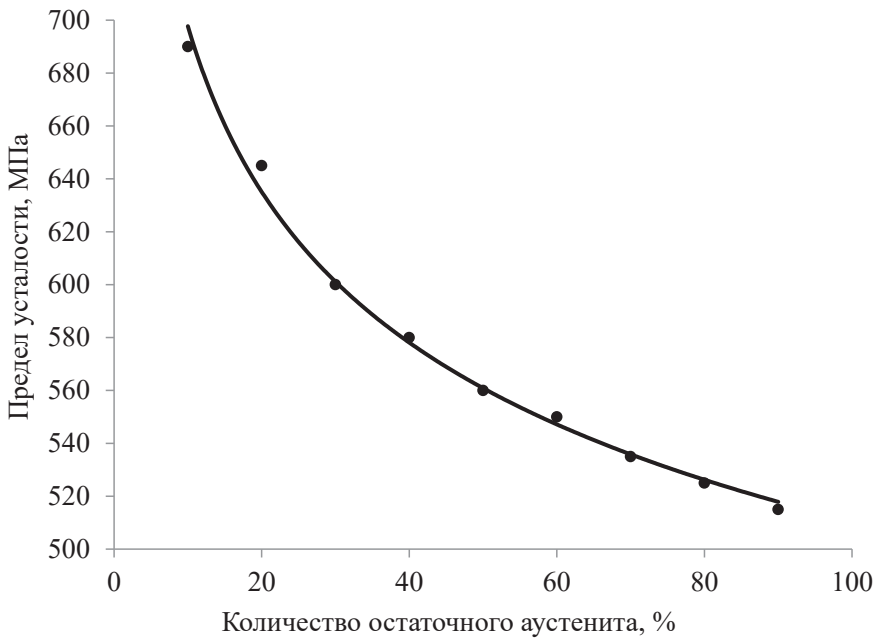


Рис. 1. 22. Зависимость усталостной прочности от содержания остаточного аустенита в структуре диффузионного слоя (сталь 18ХГ, толщина упрочненного слоя 1 мм)

### 1.14. Размер аустенитного зерна

Размер аустенитного зерна является важной характеристикой при цементации стали. Очень важно, чтобы после закалки была получена мелкозернистая однородная микроструктура, т. к. крупнозернистая микроструктура негативно сказывается на механических свойствах. Рост зерен может стать проблемой, особенно при высоких температурах. Современные цементуемые стали обычно наследственно мелкозернистые благодаря добавке алюминия, титана или ванадия, которые образуют мелкодисперсные нитриды и карбиды  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$ , сдерживающие рост зерен посредством создания препятствий для свободного движения границ.

Крупные зерна обычно отрицательно сказываются на механических свойствах благодаря тому, что такие примеси, как фосфор, образуют сегрегации на границах зерен. Чем меньше протяженность границ

зерен, тем выше степень сегрегации и, следовательно, выше локальная концентрация примесей, что приводит к ослаблению границ зерен и может спровоцировать разрушение. Крупные зерна являются причиной межкристаллитного разрушения, а также снижают вязкость, пластичность и временное сопротивление разрыву.

Размер зерен также влияет на прокаливаемость. Стали с мелкозернистой структурой имеют меньшую прокаливаемость. Это связано с тем, что при малом размере зерен имеется больше мест зарождения новой фазы, что ускоряет образование диффузионных продуктов превращения.

Детали из крупнозернистой стали сильнее деформируются при закалке. Размер зерен можно уменьшить повторной закалкой, однако дополнительная операция приводит к повышению затрат на производство.

### **1.15. Остаточные напряжения и усталостные свойства**

.....

Более высокое содержание углерода на поверхности после цементации приводит к снижению температуры  $M_n$  в цементованном слое по сравнению с сердцевиной. Следовательно, возникает градиент температур  $M_n$  от поверхности к сердцевине. При наложении градиента температур  $M_n$  на градиент температур в разные моменты времени при закалке детали можно увидеть, что эти линии пересекутся спустя некоторое время в точке, лежащей между цементованным слоем и сердцевиной. Следовательно, превращение аустенита в мартенсит начнется в переходной зоне и продолжится сначала в направлении сердцевины, а затем — в направлении поверхности. Увеличение объема при мартенситном превращении в поверхностном слое формирует сжимающие остаточные напряжения на поверхности. Остаточные напряжения обычно составляют от минус 150 до минус 250 МПа. Сжимающие напряжения оказывают положительное влияние как на статическую прочность на изгиб, так и на усталостную прочность. Вследствие равновесия сил в сердцевине детали формируются растягивающие остаточные напряжения.

Содержание углерода в сердцевине и различная кинетика превращения аустенита в сердцевине (перлит или бейнит) и на поверхности



(мартенсит), а также связанные с этим объемные изменения оказывают существенное влияние на уровень сжимающих остаточных напряжений в поверхностном слое. При значительном увеличении объема сердцевины, вызванного повышенной концентрацией углерода и повышенной прокаливаемостью стали, уровень сжимающих напряжений на поверхности снижается. При низком содержании углерода в сердцевине происходит меньшее увеличение объема в процессе превращения и сжимающие напряжения на поверхности будут выше (рис. 1.23).

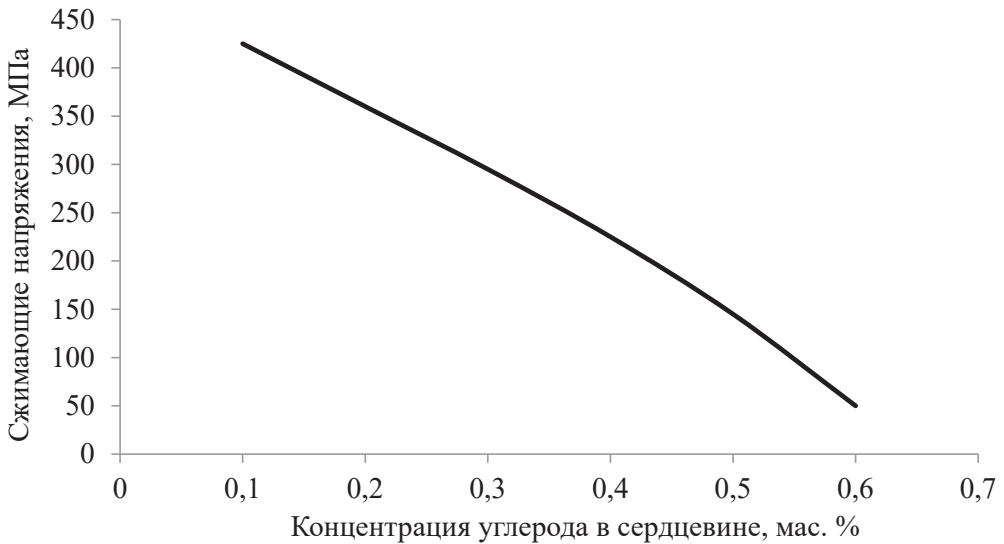


Рис. 1.23. Зависимость сжимающих напряжений на поверхности от концентрации углерода в сердцевине детали

Свойства сердцевины также влияют на усталостные характеристики. Как уже упоминалось, чем выше содержание углерода в сердцевине, тем меньше будет уровень сжимающих напряжений в поверхностном слое. Повышенное исходное содержание углерода в стали также увеличивает твердость сердцевины. Сердцевина с пониженным содержанием углерода может пластически деформироваться, приводя к снижению уровня остаточных напряжений. Поэтому существует и нижний предел содержания углерода и твердости сердцевины. На рис. 1.24 приведены данные по испытаниям на усталость зубчатых колес с разным уровнем твердости сердцевины. Видно, что максимальное значение усталостной прочности наблюдается при твердости сердцевины около 400 HV.

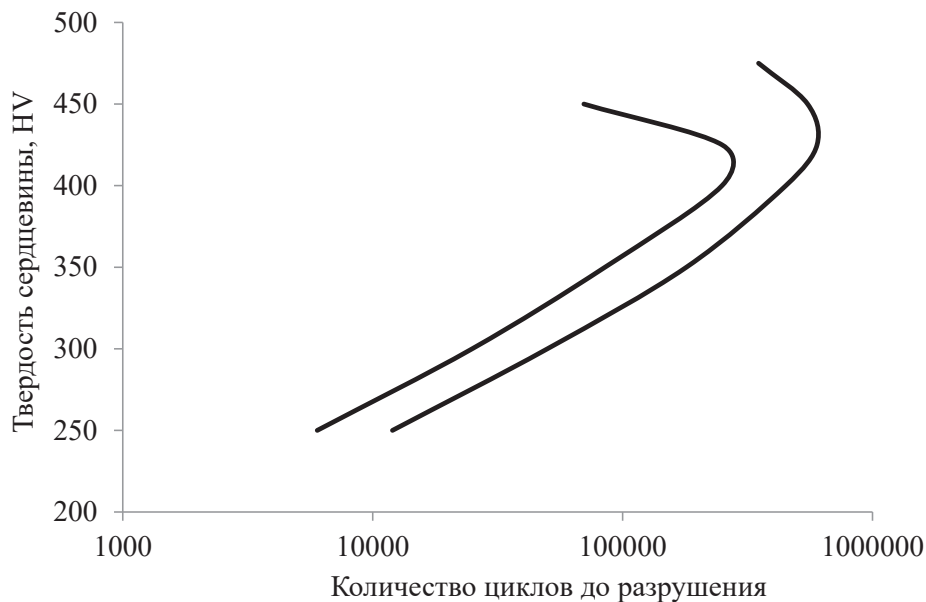


Рис. 1.24. Влияние твердости сердцевины на усталостные характеристики

На рис. 1.25 приведены данные по испытаниям на усталостный изгиб при кручении двух деталей с разной толщиной упрочненного слоя. Видно, что оптимальный уровень твердости сердцевины также зависит от глубины упрочненного слоя: для большей глубины упрочненного слоя требуется более высокая твердость сердцевины.

На усталостные свойства оказывает влияние глубина упрочненного слоя, содержание углерода, химический состав стали и остаточные напряжения. Твердость и прочность изменяются по сечению детали. Высокое содержание углерода на поверхности обеспечивает получение твердого мартенсита и высокой усталостной прочности вплоть до той точки, в которой содержание углерода настолько велико, что приводит к сохранению повышенного количества остаточного аустенита, снижающего твердость. Низкое содержание углерода в сердцевине приводит к высокому уровню остаточных сжимающих напряжений на поверхности, что благотворно влияет на усталостную прочность. Включения в поверхностной зоне могут приводить к усталостному разрушению, поэтому предпочтительно использовать чистый металл с мелкими включениями. На усталостную прочность также в большой степени влияет состояние поверхности, в связи с чем ответственные детали, такие как зубчатые колеса, часто подвергаются шлифовке или



дробеструйной обработке. Локальную усталостную прочность в общем виде можно определить из твердости:  $R_u = 1,6 \cdot HV$ .

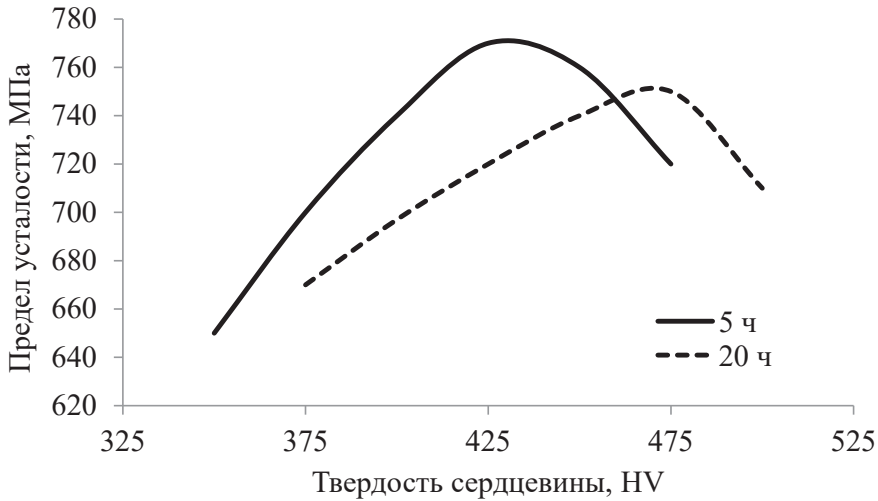


Рис. 1.25. Влияние твердости сердцевины на усталостные свойства деталей с различной глубиной упрочненного слоя (разная продолжительность цементации)

Остаточные напряжения накладываются друг на друга и суммируются. При изгибающей и крутящей нагрузке суммирующие напряжения изменяются по сечению детали: они увеличиваются в направлении поверхности. Простой способ изобразить усталостную прочность поверхностно упрочненных деталей — совместить на одном графике локальную усталостную прочность и напряжения, вызванные приложенной нагрузкой. При этом возможны два предельных случая максимального уровня усталостных напряжений. В первом случае критическая нагрузка соответствует точке, в которой кривая приложенной нагрузки пересекается с кривой усталостной прочности (точке перехода от упрочненного слоя к сердцевине), что должно привести к инициированию разрушения именно в этой точке под поверхностным слоем. Во втором случае кривые нагрузки и усталостной прочности пересекаются на поверхности, что приводит к инициированию разрушения на поверхности детали.

Усталостная прочность повышается с увеличением толщины упрочненного слоя до тех пор, пока разрушение не станет инициироваться на поверхности. Дальнейшее увеличение толщины упрочненного слоя приведет к снижению усталостной прочности.

В случае контактной усталости упрочненный слой подвергается воздействию давления. Основное правило заключается в том, что толщина слоя должна быть достаточной для предотвращения пластической деформации сердцевины. Более высокая твердость поверхности обеспечивает более высокую контактную усталость. Остаточный аустенит в этом случае может оказывать положительное влияние на контактную усталостную прочность, т. к. позволяет происходить некоторой деформации поверхности, что снижает контактное давление.

### 1.16. Нитроцементация

.....

**Нитроцементация** (не путать с карбонитрированием) — это вариант поверхностного упрочнения, при котором наряду с углеродом поверхность стали насыщается азотом посредством добавления аммиака в печную атмосферу в процессе цементации. Нитроцементация может производиться как в газовой среде при атмосферном давлении, так и при пониженном давлении.

Добавление азота существенно улучшает устойчивость аустенита на поверхности. Это означает, что наличие азота способствует получению того же уровня твердости, что при цементации, но для менее легированной стали. Азот также противодействует снижению устойчивости аустенита, вызванному выгоранием легирующих элементов с поверхности и внутренним окислением. В табл. 1. 7 приведены некоторые стали, используемые для нитроцементации.

Таблица 1.7

Химические составы некоторых сталей для нитроцементации, мас. %

| Тип стали                        | Марка стали | C           | Si     | Mn          | P       | S           | Pb          |
|----------------------------------|-------------|-------------|--------|-------------|---------|-------------|-------------|
| Сталь для холодно-катаной полосы | 15          | 0,12...0,18 | ≤ 0,40 | 0,30...0,60 | ≤ 0,035 | ≤ 0,035     | —           |
| Автоматная сталь                 | 11SMn30     | ≤ 0,14      | ≤ 0,05 | 0,90...1,30 | ≤ 0,11  | 0,24...0,35 | —           |
|                                  | 11SMnPb30   | ≤ 0,14      | ≤ 0,05 | 0,90...1,30 | ≤ 0,11  | 0,24...0,35 | 0,15...0,35 |
| Конструкционная сталь            | 17ГС        | ≤ 0,20      | ≤ 0,5  | 1,0...1,6   | ≤ 0,05  | ≤ 0,05      | —           |

В качестве источника азота при нитроцементации обычно используется аммиак ( $\text{NH}_3$ ). Сам по себе азот не оказывает азотирующего эффекта при температурах нитроцементации. Аммиак распадается на поверхности детали согласно реакции



Растворенный азот затем диффундирует в поверхность детали. Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор нет достаточно надежного способа оценки азотного потенциала атмосферы при нитроцементации, подобно оценке углеродного потенциала. Вместо этого существует практическая рекомендация — добавлять в газ 1...10 % аммиака. Большая часть аммиака диссоциирует сразу при попадании в печь с образованием азота и водорода:



Только остаточный, недиссоциированный, аммиак может реагировать с поверхностью деталей и образовывать ионы азота, насыщающие сталь. Концентрация остаточного аммиака в печной атмосфере при нитроцементации обычно составляет 50...200 ppm.

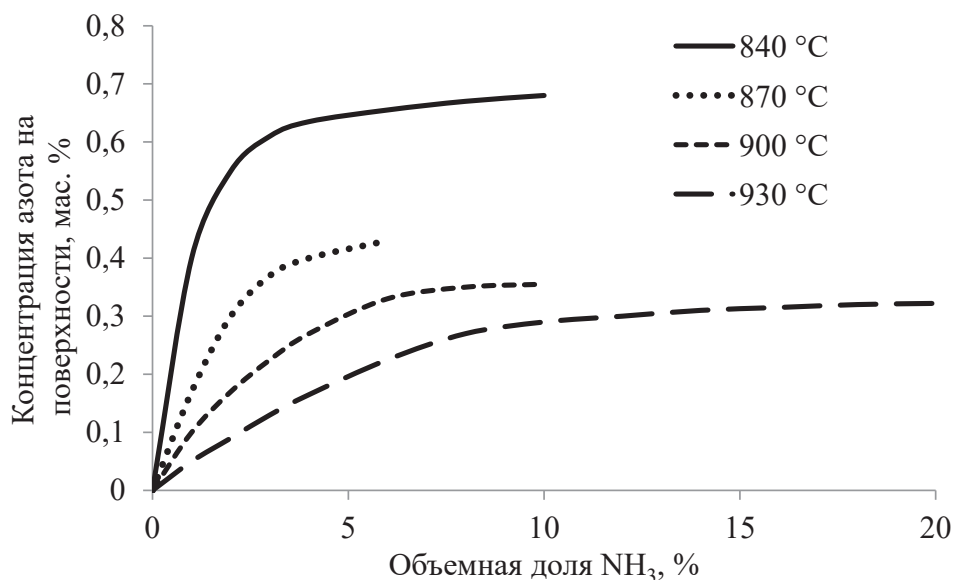


Рис. 1.26. Количество азота на поверхности детали в зависимости от добавки аммиака при разных температурах нитроцементации

На рис. 1.26 показано содержание азота в поверхностном слое детали после нитроцементации в зависимости от количества подаваемого аммиака при разных температурах. Эти графики являются эмпирическими, и каждый может использоваться только с определенной печью, т. к. диссоциация аммиака зависит от каталитического эффекта, разного для каждой печи. Диссоциация аммиака приводит к увеличению объема газа, т. к. каждая молекула аммиака разделяется на две, что вызывает разбавление атмосферы. На рис. 1.27 показан пример распределения содержания углерода и азота в поверхностном слое детали после нитроцементации.

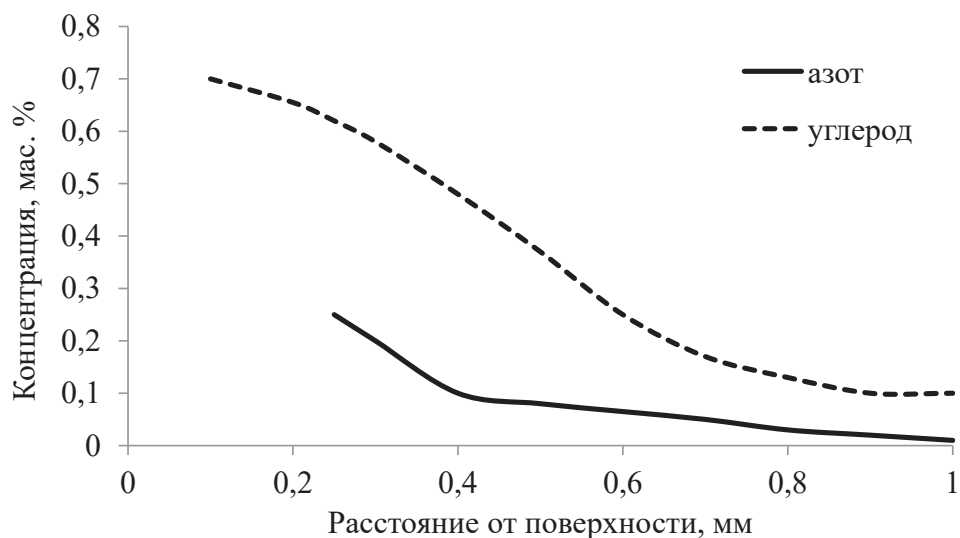


Рис. 1.27. Профиль концентрации азота и углерода после нитроцементации

Нитроцементация обычно проводится при более низких температурах, чем цементация, вследствие снижения азотирующей способности аммиака с ростом температуры. Это происходит из-за того, что степень диссоциации аммиака увеличивается, а количество остаточного аммиака уменьшается и становится незначительным. Нитроцементация обычно применяется для мелких деталей, холоднодеформированных деталей из нелегированных сталей, а также тонких листовых деталей, обрабатываемых в конвейерных печах. Для деталей из нелегированных сталей толщиной до 25...30 мм устойчивость аустенита после нитроцементации становится достаточной для получения упрочненного слоя толщиной около 0,5 мм.

**Вопросы для самоконтроля к главе 1**  
.....

1. Какие процессы протекают при химико-термической обработке?
2. Чем отличается общая толщина диффузионного слоя от эффективной?
3. Какими способами можно определить глубину упрочненного слоя при цементации?
4. Какие основные факторы определяют прокаливаемость цементованного слоя?
5. Какие марки стали являются цементуемыми?
6. Чем определяется выбор глубины упрочненного слоя при цементации деталей, эксплуатирующихся в условиях абразивного износа?
7. Какова оптимальная глубина упрочненного слоя при цементации зубчатых колес?
8. Какие основные операции включены в стандартный технологический процесс газовой цементации?
9. Что такое углеродный потенциал печной атмосферы?
10. Какая химическая реакция в печной атмосфере является определяющей при цементации стальных изделий?
11. Какие лимитирующие стадии характерны для начала и конца процесса цементации?
12. Какие существуют основные способы контроля углеродного потенциала печной атмосферы?
13. Какие режимы цементации чаще всего применяются на практике?
14. Какие могут возникнуть дефекты микроструктуры при цементации стали?
15. Как влияет твердость сердцевины на усталостную прочность цементованной стальной детали?
16. В чем отличия и преимущества нитроцементации по сравнению с цементацией?

## Глава 2. Азотирование

.....

**Азотирование** — общее название для процессов азотирования и карбонитрирования. Рассмотрим основные понятия и определения, связанные с процессами азотирования:

1. Азотирование — процесс азотирования стали, реализуемый путем переноса атомов азота к поверхности.

2. Карбонитрирование — процесс химико-термической обработки стали, реализуемый путем переноса к поверхности детали азота и углерода.

3. Толщина азотированного слоя — глубина диффузионной зоны, которая обычно определяется как расстояние от поверхности, на котором твердость металла составляет 400 HV или на 50 HV выше твердости сердцевины.

4. Поверхностный слой — иногда называется белым слоем или нитридным слоем — состоит из  $\gamma'$ - и/или  $\epsilon$ -фазы.

5. Диффузионная зона — зона, находящаяся под поверхностным слоем, в которой азот растворен в твердом растворе или входит в состав нитридов/карбонитридов.

6.  $\gamma'$ -фаза —  $\text{Fe}_4\text{N}$  (ГЦК решетка).

7.  $\epsilon$ -фаза —  $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$  (ГПУ решетка).

8. Азотируемость — способность стали абсорбировать азот и повышать при этом твердость на определенную величину.

Процессы азотирования — это химико-термическая обработка, в ходе которой азот и углерод переносятся из насыщающей среды на поверхность стали. В качестве среды могут применяться газ, плазма, соль или, реже, псевдоожиженный слой. Метод был предложен в конце 1920-х гг. и его использование все больше набирает популярность. Классическое газовое азотирование было разработано для повышения усталостной прочности и износостойкости при пониженном уровне деформации.

Азотирование и карбонитрирование стали проводятся с целью:

1. Повышения трибологических свойств.

2. Повышения износостойкости.
  3. Повышения коррозионной стойкости (коррозионная стойкость может быть увеличена еще больше при последующем оксидировании).
  4. Повышения статической прочности.
  5. Повышения усталостной прочности.
  6. Получения минимального уровня деформации при упрочнении.
- В табл. 2.1 приведены способы химико-термической обработки, которые включают в себя насыщение поверхности стальных изделий азотом и/или углеродом.

Таблица 2.1

**Химико-термическая обработка с использованием азота и/или углерода  
в качестве активного элемента**

| Процесс                       | Температура, °С | Продолжительность, ч | Элемент | Глубина упрочненного слоя, мм | Твердость поверхности, HV |
|-------------------------------|-----------------|----------------------|---------|-------------------------------|---------------------------|
| Цементация                    | 850...950       | 4...20               | C       | 0,2...2,0                     | 750...850                 |
| Нитроцементация               | 750...900       | 2...5                | C + N   | 0,1...0,8                     | 750...850                 |
| Аустенитное карбонитрирование | 600...700       | 2...4                | N + C   | 0,1...0,5                     | 750...850                 |
| Карбонитрирование             | 550...580       | 0,5...5,0            | N + C   | 0,05...0,5                    | 350...1300                |
| Азотирование                  | 500...550       | 5...100              | N       | 0,05...0,8                    | 350...1300                |

Цементация и нитроцементация могут обеспечить поверхностную твердость стальных изделий на уровне 750...850 HV независимо от марки стали. При азотировании и карбонитрировании достигаемая твердость существенно зависит от химического состава и марки стали: можно получить твердость в диапазоне 350...1300 HV.

Процессы азотирования протекают при более низкой температуре по сравнению с процессами цементации или нитроцементации. Под более низкой подразумевается температура ниже температуры образования аустенита ( $A_{c1}$ ). Так как температура обработки лежит ниже температуры фазовых превращений сердцевины, то деформация изделия оказывается минимальной. Это означает, что обычно после азотирования практически не требуются операции корректировки размеров (например, шлифовка), что является главным преимуществом низкотемпературных процессов.

Иногда процесс азотирования проводится при температурах выше  $A_{c1}$ ; подобные процессы называются феррито-аустенитным или аусте-

нитным азотированием, при которых могут протекать фазовые превращения. Они редко используются в настоящее время.

Свойства азотированной детали будут зависеть от формируемой микроструктуры и профиля твердости. На поверхности детали формируется тонкий (0...50 мкм) слой, состоящий из  $\gamma'$ - и/или  $\epsilon$ -фазы в зависимости от состава атмосферы и марки стали. Этот слой называют поверхностным слоем, белым слоем или нитридным слоем. Данный слой может быть пористым. Пористая часть слоя может занимать до 50 % его общей толщины. Толщина диффузионной зоны, располагающейся под белым слоем, обычно составляет 0,05...0,80 мм.

На коррозионные и трибологические свойства, такие как трение и износ, в основном оказывает влияние белый поверхностный слой, а на усталостную прочность — толщина и твердость диффузионной зоны.

Азотирование и карбонитрирование состоят из трех основных этапов:

1. Нагрев до нужной температуры.
2. Выдержка при данной температуре для получения требуемой толщины азотированного слоя.
3. Закалка.

Процесс также может включать стадию подогрева, предварительного или окончательного оксидирования. На рис. 2.1 приведен пример режима азотирования.

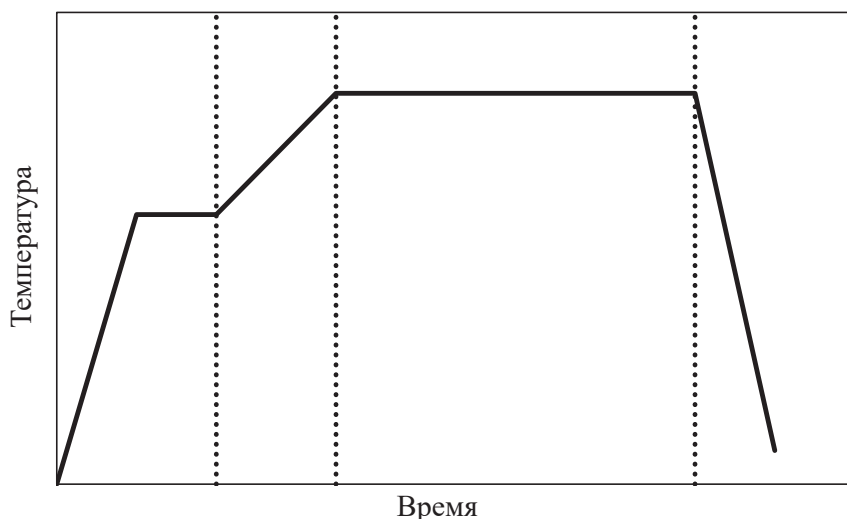


Рис. 2.1. Процесс азотирования или карбонитрирования



## 2.1. Подготовка к азотированию

.....

Исходная структура материала оказывает значительное влияние на свойства конечного продукта. Детали, предназначенные для работы при больших нагрузках, обычно подвергаются предварительной закалке и отпуску. Для того, чтобы после азотирования твердость сердцевины детали не стала меньше требуемой, отпуск перед азотированием проводится при температуре на 20...30 °С выше температуры последующего азотирования/карбонитрирования.

Сталь в отожженном или нормализованном состоянии может быть использована для азотирования в тех случаях, когда износ поверхности и задиристость (либо коррозионная стойкость) являются более важными свойствами детали. Чугун также можно подвергать азотированию как в отожженном, так и улучшенном состоянии (после закалки и отпуска).

Если имеются внутренние напряжения в детали, подвергаемой азотированию, то предварительно следует провести отжиг для снятия напряжений. После отжига деталь следует откалибровать до нужного размера путем шлифовки, токарной обработки или правки, чтобы на азотирование отправилась деталь с чистовыми геометрическими размерами. Для исключения дальнейшей деформации необходимо провести еще один отжиг для снятия напряжений при температуре на 20...30 °С выше температуры последующего азотирования/карбонитрирования.

Очень важно, чтобы детали, подвергающиеся азотированию или карбонитрированию, были тщательно очищены. В противном случае может быть затруднено образование поверхностного светлого слоя. Загрязненная поверхность также отрицательно сказывается на формировании диффузионной зоны. В качестве загрязнений чаще всего встречаются остатки от предыдущих операций в виде СОЖ, масел и т. д.

Существуют также загрязнения, образующие на поверхности детали плотный слой, который невозможно удалить при помощи мойки и который отрицательно влияет на процесс азотирования. Такой слой, например, может образоваться при механической обработке, когда добавки к СОЖ химически реагируют с поверхностью металла и формируют стабильный поверхностный слой сульфидов и фосфатов.

На рис. 2.2 приведены результаты исследования, в котором изучалось влияние добавок, обычно используемых в СОЖ, а также масел и примесей в моечных растворах на толщину поверхностного светлого слоя. В данном случае детали не очищались перед азотированием вообще и остатки СОЖ, масел и моечных растворов засыхали на поверхности изделия. Результаты явно показывают важность тщательной очистки деталей перед азотированием или карбонитрированием.

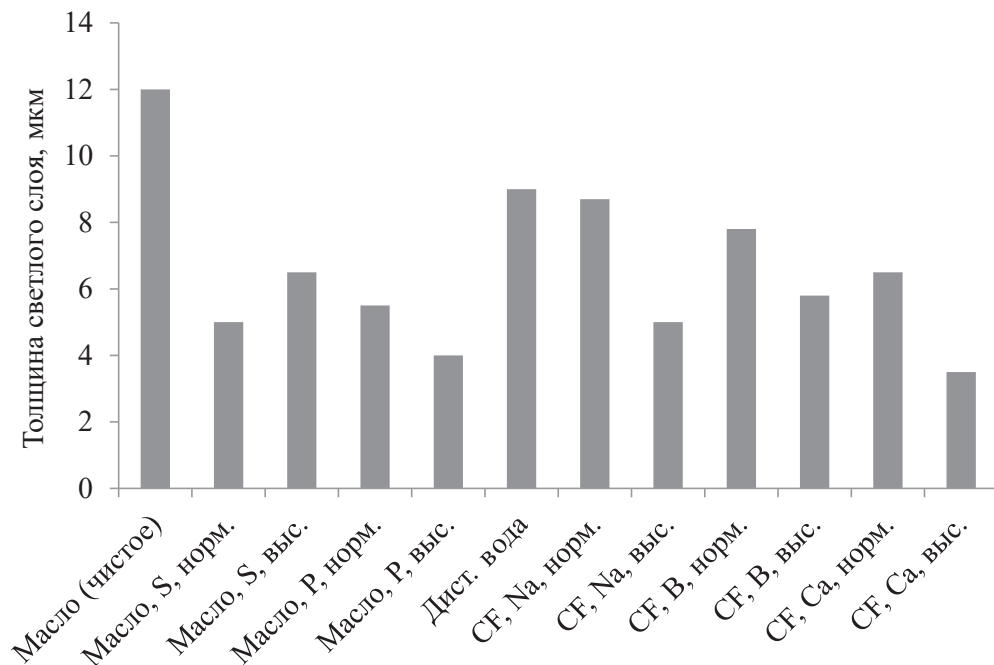


Рис. 2.2. Влияние примесей и добавок в СОЖ, эмульсиях и промывочных агентах на толщину светлого слоя:

выс. — высокая концентрация добавок (в 10 раз больше, чем в нормальном, норм., состоянии); карбонитрирование стали 40ХГМ, 580 °С, 45 мин

Другое исследование выявило влияние остатков различных химических веществ на свойства азотированного слоя после оксидного азотирования и азотирования при температуре 550 °С (2 ч/0,5 ч). На рис. 2.3 показано влияние химических веществ на толщину упрочненного слоя. Основным заключением является то, что масло для механической обработки приводит к более низкой поверхностной твердости после азотирования по сравнению с чистым образцом и даже с образцом, загрязненным обычным минеральным маслом.

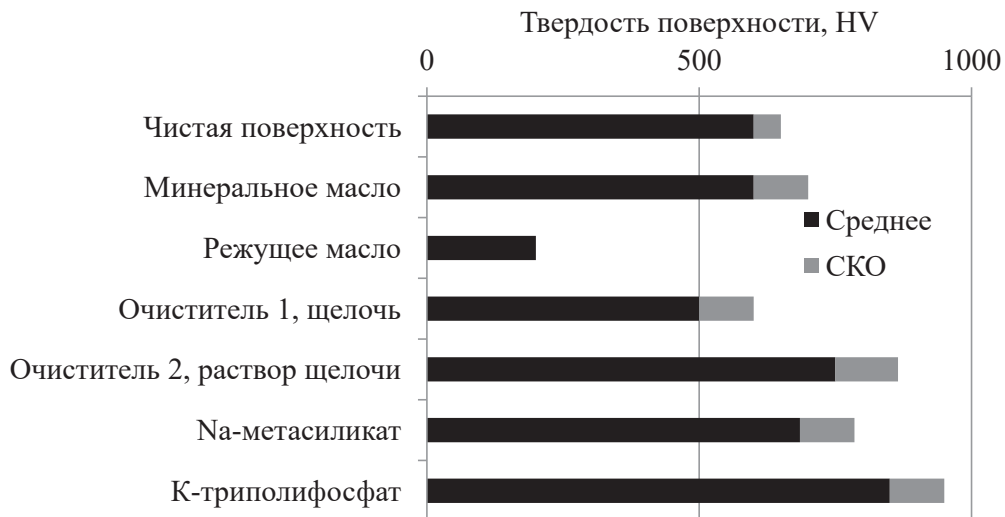


Рис. 2.3. Влияние сухих химических остатков на поверхностную твердость после азотирования при 550 °C

СОЖ создает барьер, который не испаряется и не выгорает в процессе азотирования, препятствуя образованию белого слоя. Различие во влиянии может быть связано с разными добавками в СОЖ, таким как сера и фосфор, которые отсутствуют в чистом минеральном масле.

Пластическая деформация поверхности также оказывает влияние на формирование светлого слоя: в случае деформированной поверхности толщина слоя уменьшается.

Детали перед азотированием и карбонитрованием обычно подогреваются в воздушной атмосфере при температуре 350...450 °C в течение 60...120 мин. Это производится для того, следующих операций:

1. Уменьшить продолжительность карбонитрования.
2. Оксидировать поверхность, что способствует формированию светлого слоя (рис. 2.4).
3. Испарить и окислить загрязнения, что очищает поверхность изделия и улучшает свойства после азотирования, в частности, способствует формированию более однородного светлого слоя.
4. Повысить безопасность процесса жидкостного азотирования, т. к. при этом удаляются остатки влаги с поверхности деталей.

Единственное объяснение положительного влияния предварительного оксидирования на формирование светлого слоя заключается в том, что образование оксидов увеличивает площадь поверхности,

способствующую улучшению абсорбции азота, а также в том, что поверхность становится «активной» и приводит к более скорому началу формирования светлого слоя.

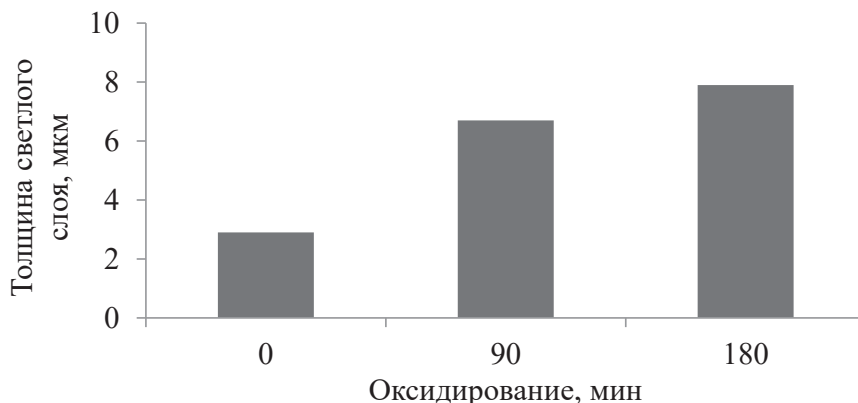


Рис. 2.4. Влияние предварительного оксидирования на толщину светлого слоя.  
Сталь 40ХГМ, азотирование при 580 °С, 45 мин

При предварительном оксидировании образуется магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Необходимо также строго контролировать процесс оксидирования, чтобы не допустить образования слишком толстого оксидного слоя, который может отколоться в процессе последующего нагрева до температуры азотирования/карбонитрирования.

## 2.2. Технология азотирования

При азотировании происходит перенос азота из насыщающей среды к поверхности стали при температуре 500...550 °С. В ходе процесса азотирования формируется светлый поверхностный слой толщиной 0...20 мкм, который состоит из  $\gamma'$ -фазы, а также из некоторого количества  $\epsilon$ -фазы в зависимости от марки стали. Кроме того, под светлым слоем формируется диффузионная зона толщиной 0,05...0,80 мм.

Из-за малой скорости диффузии азота при температуре азотирования для получения требуемой толщины слоя с высокой твердостью требуется очень длительная выдержка (от десятков до сотен

часов). Азотирование можно производить в газовой среде, плазме, расплавах солей.

Азотирование обычно производится в конвекционных печах с атмосферой аммиака в качестве среды-источника азота. Аммиак может быть разбавлен азотом или водородом. Детали, подвергаемые азотированию, загружаются в приспособления или корзины, которые помещаются в печь. Печь после этого герметично закрывается. Очень важно тщательно герметизировать печь, т. к. аммиак весьма токсичен и имеет неприятный запах. Для здоровья опасны такие концентрации аммиака, при которых появляется отчетливый запах.

При определенном соотношении аммиак и кислород образуют взрывоопасную смесь (т. к. при диссоциации аммиака образуется водород). Следовательно, для устранения опасности взрыва необходимо полностью удалить кислород из печи до подачи аммиака. Это производится либо путем использования вакуума, либо при помощи продувки печи азотом. При использовании азота для удаления кислорода из печи нагрев деталей до температуры азотирования производится в среде азота без подачи аммиака. Аммиак подается только по достижении требуемой температуры азотирования.

Интенсивность подачи аммиака в начальный момент времени должна быть высокой, чтобы как можно быстрее достичь требуемого уровня активности азота. Как только начинает формироваться светлый слой на поверхности стали, он ограничивает скорость диффузии азота вглубь детали. Подача аммиака в этот момент может быть уменьшена, чтобы уравновесить скорость переноса азота из атмосферы на поверхность детали и скорость диффузии азота вглубь детали.

Процесс продолжается до тех пор, пока не сформируется требуемая толщина азотированного слоя. После этого подача аммиака прекращается. Печь вновь продувается азотом для удаления остатков аммиака из атмосферы.

Изменение цвета деталей вследствие окисления может быть устранено путем использования охлаждения (закалки) в потоке газообразного азота. В случае шахтных печей, реторта достается из печи и помещается в специальную закалочную шахту. Если печь не имеет съемной реторты, охлаждение производится непосредственно в печи.

На рис. 2.5 показан пример процесса азотирования, а также газы, которые можно использовать на разных стадиях процесса.

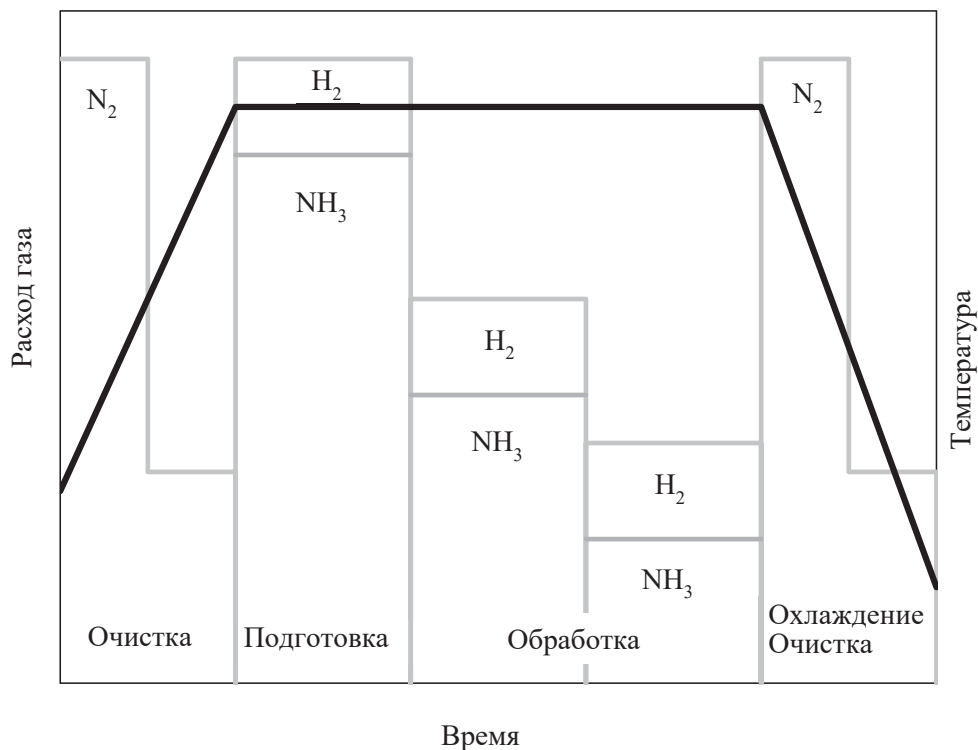


Рис. 2.5. Схема процесса азотирования

Очень важно поддерживать равномерность температуры в печи при азотировании, т. к. температура сильно влияет на толщину светлого слоя и диффузионной зоны. Также важно, чтобы состав атмосферы был однороден по всему объему печи, и все детали находились в одинаковых условиях. Поэтому в печах для азотирования необходимо использовать вентиляторы для перемешивания атмосферы. Циркуляция газа также способствует выравниванию температуры, т. к. теплообмен при сравнительно низкой температуре азотирования определяется главным образом конвекцией.

### 2.3. Физико-химические основы азотирования

.....

При температуре азотирования поверхность стали выступает в качестве катализатора диссоциации аммиака на атомы азота и водорода, что приводит к появлению возможности абсорбции атомов азота

на поверхности и их диффузии вглубь металла. Азотирующая атмосфера не находится в химическом равновесии (в отличие от науглероживающей атмосферы при более высокой температуре). Используемая концентрация аммиака соответствует равновесному давлению азота около 100 000 МПа.

Активность азота в атмосфере регулируется следующим уравнением:



Для определения активности азота используется следующее выражение:

$$a_{\text{N}} = K_{\text{N}} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad (2.2)$$

где  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{NH}_3}$  — парциальные давления водорода и аммиака соответственно.  $\underline{\text{N}}$  означает, что азот растворен в стали;  $K_{\text{N}}$  — постоянная равновесия, которая зависит от температуры,  $T$ , К.

Если печная атмосфера содержит только аммиак, что является обычным случаем при азотировании, то часть его диссоциирует на азот и водород при контакте со стенками камеры в соответствии со следующим уравнением:



Аммиак, который не претерпел диссоциации по реакции (2. 3), называется остаточным аммиаком, и именно он вызывает азотирование деталей согласно реакции (2.1). В выражении (2.2)  $P_{\text{NH}_3}$  — парциальное давление (концентрация) остаточного аммиака,  $P_{\text{H}_2}$  — парциальное давление водорода, образовавшегося при диссоциации, вместе с водородом, специально вводимым в печь.

Соотношение между парциальными давлениями аммиака и водорода называется азотным потенциалом  $r_{\text{N}}$ :

$$r_{\text{N}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}. \quad (2.4)$$

Фазы, которые образуются в равновесном состоянии при разных температурах и разных составах атмосферы, выраженных через азотный потенциал, описываются диаграммой Лерера. Образующиеся фазы — это феррит ( $\alpha$ ), аустенит ( $\gamma$ ),  $\epsilon$  и  $\gamma'$ . Линия изоконцентрации показывает содержание азота для интересующей фазы. Диаграмма по-

казывает, что для образования  $\epsilon$ -фазы при температуре 530 °С требуется азотный потенциал более 1,5. Если азотный потенциал менее 0,25 при этой температуре, то  $\gamma'$ -фаза также не образуется, а следовательно, не формируется светлый слой.

## 2.4. Карбонитрирование

.....

Процесс карбонитрирования похож на азотирование, но кроме азота на поверхность детали из атмосферы переносится еще и углерод. Температура процесса немного выше, чем при азотировании, и составляет 550...580 °С.

Использование карбонитрирования значительно возросло, когда был разработан процесс «Тенифер» в расплавах солей, а также газовый процесс «Нитемпер» в 1960-е гг. Эти процессы являются торговыми наименованиями компаний «*Durferrit*» и «*Ipsen*» соответственно.

При карбонитрировании на поверхности образуется светлый слой толщиной до 30 мкм, состоящий из  $\gamma'$ - и/или  $\epsilon$ -фаз. Под светлым слоем формируется диффузионная зона протяженностью 0,05...0,80 мм. Как и азотирование, карбонитрирование может осуществляться в газовой среде, плазме или расплаве солей.

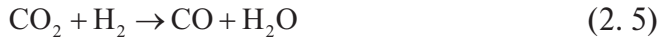
По сравнению с азотированием карбонитрирование является более быстрым процессом, обычно продолжающимся в течение 0,5...5 ч. Необходимо строго контролировать продолжительность процесса для того, чтобы получить требуемые свойства и толщину светлого слоя и диффузионной зоны, а следовательно, и свойства самого изделия.

Перед газовым карбонитрированием часто проводят подогрев и предварительное оксидирование либо в отдельной печи, либо непосредственно в печи для карбонитрирования.

Так как не только азот, но и углерод переносятся из атмосферы на поверхность детали, то печная атмосфера должна содержать, наряду с аммиаком, источник углерода. На протяжении длительного времени и в настоящий момент в качестве среды-источника углерода используют эндогаз или экзогаз. Они содержат оксид углерода СО, который является активным науглероживающим газом. В настоящее время также используются и другие источники углерода, в основном



диоксид углерода, который реагирует с водородом с образованием СО согласно реакции



Наличие водорода обеспечивается либо при диссоциации аммиака (реакция (2.1)), либо путем специальной добавки. Подача чистого СО также возможна, но ограничена в связи с высокой стоимостью газа.

Сам процесс карбонитрирования подобен азотированию. После очистки, загрузки в печь и нагрева до температуры 560...580 °С проводится выдержка для обеспечения требуемой толщины светлого слоя и диффузионной зоны. Как и при азотировании, требуется равномерное распределение температуры по объему печи, чтобы обеспечить равномерную толщину карбонитрированного слоя.

Ранее, по практическим причинам, при карбонитрировании использовались постоянный состав атмосферы и интенсивность ее подачи. С разработкой новых систем контроля появилась возможность регулировки процесса путем подбора оптимального состава атмосферы и скорости подачи ее в печь.

В принципе для карбонитрирования могут использоваться те же печи, что и для азотирования. Закалочная среда, используемая при карбонитрировании, выбирается в зависимости от свойств конечного продукта. Скорость охлаждения существенно влияет на твердость и остаточные напряжения в диффузионной зоне, особенно это касается низколегированных сталей. Когда требуется высокая ударная вязкость или высокое сопротивление нагрузкам, чаще всего используется закалка в масле. Обычно закалка производится в герметичной печи, оснащенной закалочным масляным баком.

С другой стороны, если карбонитрирование используется для обеспечения износостойкости или коррозионной стойкости, особое внимание следует уделять светлому слою, свойства которого практически не зависят от скорости охлаждения. Для уменьшения деформации детали в этом случае целесообразно использовать замедленное охлаждение, которое проводится в газовой среде, зачастую в той же камере, где происходило карбонитрирование.

После карбонитрирования может проводиться оксидирование для повышения коррозионной стойкости изделий.

## 2.5. Азотный потенциал и состав атмосферы

.....

При карбонитровании азот и углерод абсорбируются поверхностью стальных изделий. Углерод образуется согласно реакции



При карбонитровании в среде аммиака и CO или CO<sub>2</sub> активность углерода  $a_{\text{C}}$  описывается следующим образом:

$$a_{\text{C}} = K_{\text{C}} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.7)$$

Постоянная равновесия  $K_{\text{C}}$  описывается уравнением

$$\log K_{\text{C}} = -7,494 + \frac{7130}{T}, \quad (2.8)$$

где  $T$  — температура, К. Углеродный потенциал атмосферы  $r_{\text{C}}$  выражается следующим образом:

$$r_{\text{C1}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad r_{\text{C2}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}, \quad r_{\text{C}} = \frac{r_{\text{C1}}}{r_{\text{C2}}}. \quad (2.9)$$

Если вместо CO<sub>2</sub> используется другой источник углерода, например метан, то углеродный потенциал определяется следующим образом:

$$r_{\text{C}} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}. \quad (2.10)$$

В табл. 2.2 приведены равновесные составы и активность азота и углерода для различных карбонитрационных сред при температуре 580 °С.

Состав атмосферы сильно влияет на состав, пористость и толщину светлого слоя. Чтобы получить нужную толщину слоя за максимально короткое время, состав атмосферы необходимо постоянно контролировать. Высокая активность азота способствует формированию толстого светлого слоя с высокой пористостью. Низкая активность азота обеспечивает более плотный и более тонкий светлый слой. Высокая активность углерода повышает количество  $\varepsilon$ -фазы в светлом слое.

Таблица 2.2

**Расчетные квазиравновесные составы различных атмосфер  
для карбонитрирования при 580 °С**

| Газ, %  | Квазиравновесный состав, об. % |                |     |                  |                 |                 | Активность     |                |                | К    |
|---|--------------------------------|----------------|-----|------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|------|
|   | N <sub>2</sub>                 | H <sub>2</sub> | CO  | H <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | a <sub>H</sub> | a <sub>C</sub> | a <sub>O</sub> |      |
| Эндогаз — 50,<br>NH <sub>3</sub> —50  | 24,1                           | 25,9           | 9,0 | 0,76             | 0,68            | 38,4            | 1620           | 22,4           | 0,072          | 2,91 |
| Эндогаз — 40<br>Воздух — 10<br>NH <sub>3</sub> —50                                    | 29,2                           | 24,3           | 6,7 | 2,46             | 1,77            | 35,4            | 1650           | 4,81           | 0,25           | 2,96 |
| CO <sub>2</sub> —5<br>N <sub>2</sub> —60<br>NH <sub>3</sub> —35                       | 58,8                           | 15,5           | 2,9 | 2,98             | 1,45            | 18,4            | 1680           | 1,09           | 0,48           | 3,01 |
| CO <sub>2</sub> —5<br>CO — 5<br>N <sub>2</sub> —55<br>NH <sub>3</sub> —35             | 54,4                           | 15,9           | 6,4 | 2,22             | 2,31            | 18,6            | 1640           | 3,32           | 0,34           | 2,93 |
| CO <sub>2</sub> —5<br>H <sub>2</sub> —20<br>N <sub>2</sub> —45<br>NH <sub>3</sub> —30 | 45,4                           | 26,6           | 3,4 | 3,50             | 1,16            | 19,9            | 806            | 1,88           | 0,33           | 1,45 |

Для уменьшения активности азота в атмосферу печи можно ввести водород. Для этих же целей можно уменьшить подачу аммиака, но при этом также уменьшится активность углерода. Еще один способ — уменьшить подачу CO<sub>2</sub> или прекратить вовсе.

Чтобы поддержать активность углерода на прежнем уровне, в атмосферу можно добавить другой источник углерода, например пропан. Доказано, что в этом случае детали приобретают высокую твердость и износостойкость. В качестве газов-источников углерода также можно использовать этилен, метан и пропилен.

Регулируя состав атмосферы можно получить оптимальные свойства для любой марки стали. При карбонитрировании средне- или высокоуглеродистых сталей углерод также диффундирует в светлый слой из стали, что уменьшает влияние активности углерода атмосферы. С другой стороны, при карбонитрировании низкоуглеродистых сталей активность углерода в атмосфере очень важна, т. к. в этом случае она определяет количество ε-фазы в светлом слое.

## **2.6. Вакуумные процессы**

.....

Процессы азотирования могут осуществляться при низком давлении или в вакууме. При этом процесс начинается с откачивания воздуха из рабочей камеры печи и наполнения ее азотом до атмосферного давления, чтобы ускорить нагрев деталей посредством конвекции. При достижении требуемой температуры нагрева давление уменьшают до 15...40 кПа. Атмосфера в печи состоит из аммиака и азота, а в случае карбонитрирования — добавляется газ-источник углерода.

Преимущества вакуумных процессов: низкий расход газа, чистота поверхности, легкость и быстрота регулировки атмосферы.

Недостатки: высокая стоимость оборудования, трудность получения стабильных результатов при азотировании глубоких узких отверстий.

## **2.7. Процессы при высоком давлении**

.....

Азотирование при высоком давлении проводится в атмосфере азота, который при высоком давлении до 100 МПа способен насыщать поверхность изделия. Данный метод практически не используется на практике в связи с очень высокой стоимостью оборудования. Преимущества данного метода в основном связаны с экологической безопасностью, т. к. для азотирования используется чистый азот. Также данным способом можно азотировать детали, трудно поддающиеся азотированию другими способами.

## **2.8. Ионное азотирование**

.....

Азотирование в плазме, называемое также ионным азотированием, осуществляется в среде ионизированного газа. Плазма образуется при низком давлении, когда между деталями (катодом) и стенками камеры (анодом) возникает напряжение.

Процесс ионного азотирования был запатентован Бергаусом в начале 1930-х гг. В течение 1960...1970-х гг. процесс начал широко использоваться в промышленности. Процесс осуществляется следующим образом. После загрузки деталей из рабочей камеры откачивается газ до давления 10...1000 Па, а затем камера заполняется атмосферой, в качестве которой может быть использован азот, а также водород и газ-источник углерода (пропан или метан).

Между деталями и стенками камеры подается напряжение 300...1000 В. Детали при этом могут стоять на платформе или подвешиваться. Когда подается напряжение, газ ионизируется, и положительно заряженные атомы азота приобретают высокую кинетическую энергию. Ионизированные атомы ускоряются в направлении деталей и выбивают атомы с их поверхности. Выбитые атомы железа образуют в плазме нитриды, которые осаждаются обратно на поверхность деталей. Таким образом азот попадает на поверхность деталей и затем диффундирует вглубь металла. Большое количество энергии, высвобожденное при столкновении атомов с поверхностью деталей, превращается в тепло. Азот и углерод проникают через поверхность деталей и вступают в реакцию с атомами железа, образуя  $\gamma'$ - и  $\epsilon$ -фазы. При этом образуется сине-голубое свечение вокруг обрабатываемых деталей.

Требуемая микроструктура и толщина поверхностного слоя контролируются смесью газов. Водород добавляется в атмосферу для регулирования азотного потенциала.

В некоторых случаях перед азотированием проводится операция очистки поверхности, называемая распылением, при которой ионы выбивают атомы поверхностного слоя изделий. При этом используются в основном ионы водорода или аргона. Ионы аргона относительно тяжелы и приводят к лучшему эффекту распыления, чем атомы водорода.

Ионному азотированию могут подвергаться все марки стали, подвергающиеся газовому азотированию. Ионное азотирование также может использоваться для высоколегированных сталей (инструментальных и коррозионно-стойких), азотирование которых обычными методами затруднено.

Контролируемые параметры процесса: состав газа, температура, время выдержки и давление атмосферы. Продолжительность ионного азотирования выбирается (так же, как и при газовом азотировании) таким образом, чтобы получить требуемую глубину азотированного слоя. Глубина диффузионного слоя примерно такая же, как и при га-

зовом азотировании при той же температуре, но при времени выдержки до 15 ч ионное азотирование протекает намного быстрее, т. к. на поверхности быстрее формируется высокая концентрация азота. Обычно продолжительность ионного азотирования составляет от 0,5 до 60 ч в зависимости от требуемой толщины слоя и твердости.

При ионном азотировании толщина светлого слоя на поверхности деталей составляет до 20 мкм в зависимости от марки материала и параметров процесса. Состав светлого слоя может быть следующим: либо  $\gamma'$ -фаза, либо  $\epsilon$ -фаза, либо обе фазы одновременно (наиболее частый случай). Возможно подобрать и такие параметры режима, чтобы светлый слой не формировался вообще.

Процесс может осуществляться при температуре 400...650 °С. Ионное азотирование на практике обычно производится при температуре 480...520 °С, а ионное карбонитрирование — при более высоких температурах вплоть до 650 °С. Выбор температуры процесса определяется маркой стали и требуемыми свойствами азотированного слоя.

Закалка после ионного азотирования осуществляется также в вакуумной камере с использованием защитного газа. Охлаждение проводится либо медленно при атмосферном давлении, либо ускоренно при повышенном давлении или циркуляции атмосферы.

При ионном азотировании потребление газа невелико. В табл. 2.3 приведено сравнение расхода газа при ионном и газовом азотировании.

Таблица 2.3

**Расход газа при ионном и газовом карбонитрировании**

| Параметр   | Ионный процесс | Газовый процесс |
|--|----------------|-----------------|
| Потребление газа, м <sup>3</sup> /ч              | 0,6            | 6,0             |
| Потери с СО/СО <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>  | 504            | 137 253         |
| Общий расход NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup> | 1,2            | 664             |
| Потери остаточного газа с углеродом, мг/ч        | 302            | 823 518         |
| Потери остаточного газа с NO <sub>x</sub> , мг/ч | 0,72           | 3 984           |

Главные преимущества ионного азотирования:

1. Активность азота на поверхности может контролироваться.
2. Процесс можно использовать для широкого диапазона марок сталей.

3. Достаточно просто защитить поверхности, которые не требуется азотировать, путем нанесения специальной краски, либо механически (с использованием кожуха, укрытий и т. д.).

Ионное азотирование может использоваться для широкой номенклатуры изделий:

1. Оси, зубчатые колеса и другие детали, требующие высокую износостойкость и усталостную прочность.

2. Кованые и штампованные инструменты, для которых необходимо уменьшить износ и получить высокое сопротивление термической усталости.

3. Инструмент для изготовления листов, для которого требуется уменьшить износ и трение между листом и инструментом.

4. Детали из коррозионно-стойкой стали, требующие хорошей износостойкости.

5. Детали гидравлических устройств, требующие хорошую износостойкость и сопротивление коррозии.

Разновидностью ионного азотирования является технология активного экрана. При данном процессе плазма создается при помощи сетки, установленной вокруг деталей, которая работает в качестве катода. Данная сетка вокруг деталей, или экран, подвергается распылению ионами вместо самих деталей.

Активный экран работает в качестве нагревателя; он передает тепло деталям посредством излучения. Это обеспечивает более равномерное азотирование поверхности деталей. Экран и детали являются катодом, а камера печи — анодом.

Испытания показали, что распределение температуры в деталях во всей садке весьма однородно, даже когда обрабатываются детали разного размера. Таким образом, данный способ азотирования позволяет при обработке смешивать в одной садке детали разного размера и формы.

## **2.9. Азотирование в расплавах солей**

.....

Азотирование и карбонитрирование в соляных ваннах стало широко применяться в течение 1960-х гг. Наиболее широко использовался процесс «Тенифер». В течение 1980...1990-х гг. этот процесс потерял популярность из-за вредного воздействия на здоровье цианистых расплавов.

Смесь солей, которая изначально использовалась для карбонитрирования, содержала порядка 40 % очень токсичных цианидов, которые оказывали негативное воздействие не только на здоровье, но и на окружающую среду, в частности, это касалось утилизации использованных солей. Позднее был разработан новый тип солей — TF1. В их состав входят цианиды и карбонаты, но, в отличие от ранее использованных солей, содержание цианидов весьма невелико.

## 2.10. Окончательное оксидирование

Окончательное оксидирование в среде воздуха, пара или  $N_2O$  после карбонитрирования повышает коррозионную стойкость. Оно осуществляется в течение непродолжительного времени при температуре 450...550 °С. При этом на поверхности карбонитрированного слоя формируется тонкий (1...3 мкм) черный слой. Данный слой может иметь и другие цвета. Для обеспечения хорошей коррозионной стойкости слой должен содержать магнетит  $Fe_3O_4$ . Если вместо этого образуется гематит  $Fe_2O_3$ , то слой приобретает разные оттенки и может откалываться. При температуре 450 °С давление кислорода должно составлять  $10^{-29}$ ... $10^{-28}$  атм.

Если в качестве оксидирующей среды используется вода, необходима интенсивная продувка печи азотом для того, чтобы снизить концентрацию водорода, который замедляет процесс оксидирования. Также можно подавать большее количество воды.

Для получения ровной черной поверхности атмосфера печи должна содержать значительное количество оксидирующего газа. При оксидировании в среде  $N_2O$  атмосфера должна содержать около 10 %  $N_2O$  и 90 азота.

## 2.11. Феррито-аустенитное карбонитрирование

Феррито-аустенитное азотирование или карбонитрирование проводится при температуре выше температуры аустенитного превращения для системы «железо-азот», т. е. выше 590 °С (температура  $A_{c1}$  для



системы Fe-N ниже, чем для системы Fe-C). Более высокие температуры повышают скорость диффузии азота и углерода, что означает либо сокращение времени обработки, либо увеличение толщины азотированного слоя.

Феррито-аустенитные процессы (иногда называются просто аустенитными процессами) обычно осуществляются при температуре 590...720 °С. Максимально возможная температура обработки составляет 675...775 °С. При более высоких температурах аммиак слишком быстро диссоциирует и эффект азотирования уменьшается.

При температуре обработки в диффузионной зоне происходит образование аустенита, обогащенного азотом и углеродом. Поэтому перед закалкой она содержит смесь аустенита, феррита и перлита. Толщина слоя, которую можно получить при такой обработке, — 12...25 мкм для светлого слоя, 50...250 мкм для аустенитно-мартенситного слоя с твердостью до 600...750 HV после закалки. Обработка холодом будет способствовать более полному превращению аустенита в мартенсит, и твердость повысится до 750...900 HV.

Феррито-аустенитное азотирование в настоящее время не очень широко используется. Данный процесс был разработан в конце 1970-х гг. и в 1980-х гг. для улучшения трибологических свойств светлого слоя. Другие преимущества:

1. Увеличение прочности диффузионной зоны.
2. Улучшение механических свойств сердцевины.
3. Уменьшение деформации по сравнению с цементацией.
4. Предсказуемые изменения размеров, что позволяет устранить последующие операции, такие как шлифовка.

Процесс ведется в две стадии. На первой стадии формируются светлый слой и слой под ним. Их толщина и структура определяются температурой процесса и временем выдержки (рис. 2.6). После закалки в масле аустенит превращается в мартенсит и бейнит с некоторым количеством непревращенного остаточного аустенита. На второй стадии остаточный аустенит под светлым слоем превращается в мартенсит или бейнит. Это можно осуществить двумя способами:

1. Обработкой холодом при температуре от минус 70 °С до минус 120 °С.
2. Старением при температуре 250...300 °С с последующим охлаждением на воздухе, которое приводит к превращению аустенита в бейнитоподобную структуру, содержащую феррит, карбиды и нитриды и обладающую повышенной твердостью.

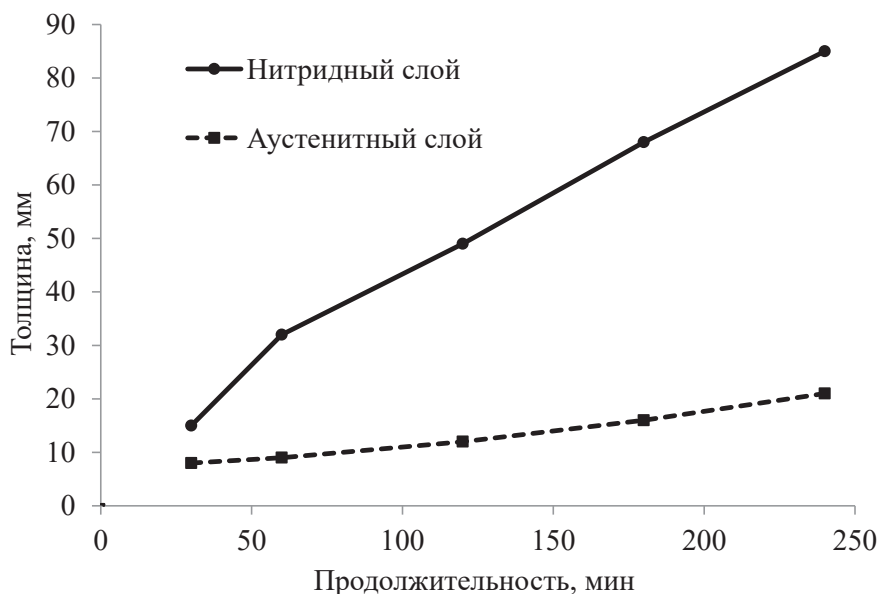


Рис. 2.6. Рост светлого нитридного слоя и аустенитного слоя в процессе феррито-аустенитного карбонитрирования при 630 °С

## 2.12. S-фазное азотирование коррозионно-стойких сталей

Коррозионно-стойкая сталь не может быть азотирована традиционными методами без какого-либо воздействия на коррозионные свойства. Частично это происходит из-за того, что оксиды хрома на поверхности стали препятствуют азотированию частично из-за того, что азот образует с хромом нитриды, обедняя, таким образом, поверхность стали хромом и снижая ее коррозионную стойкость.

Уменьшить данный эффект можно путем ионного азотирования, при котором плазма активирует поверхность детали. Путем азотирования при низком давлении также можно в некоторой степени исключить образование нитридов хрома. Азотирование приводит к образованию поверхностного слоя, содержащего аустенит, пересыщенный азотом. Такой аустенит, называемый S-фазой, является очень твердым (рис. 2.7) и сохраняет коррозионную стойкость; S-фаза термически нестабильна и распадается при температуре выше 700 °С.

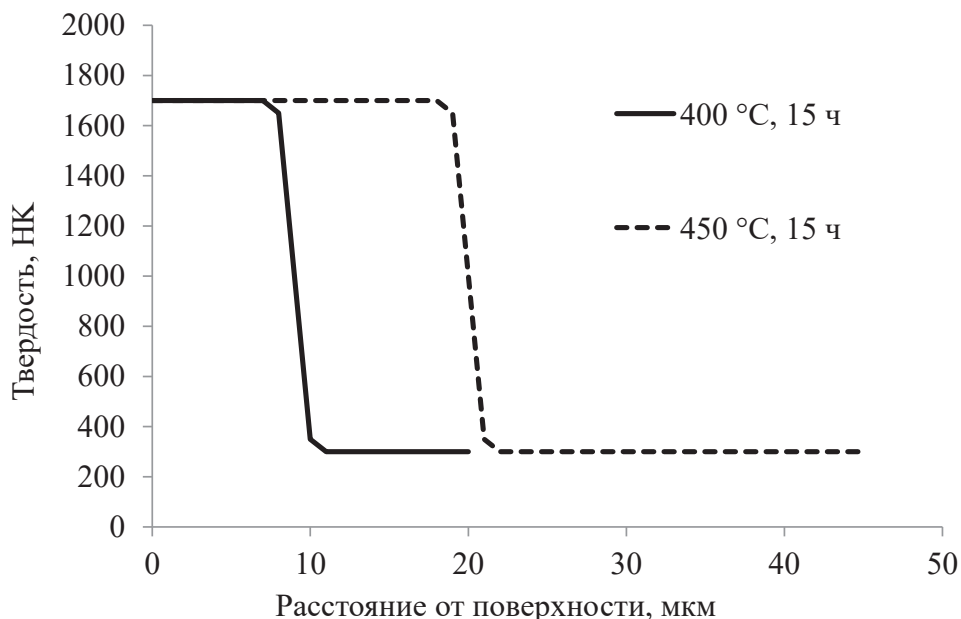


Рис. 2.7. Распределение твердости вблизи поверхности детали из коррозионно-стойкой стали 12Х18Н10 после ионного азотирования

Есть также методы проведения S-фазного азотирования в газовой среде без использования плазмы. Чтобы устранить проблему образования оксидов хрома, препятствующих азотированию, проводится предварительная каталитическая обработка для формирования на поверхности слоя, позволяющего проводить дальнейшее азотирование.

## 2.13. Промышленные процессы азотирования и карбонитрирования

Процессы азотирования и карбонитрирования на рынке представлены под разными названиями. В табл. 2.4 приведены наиболее известные и широко применяемые технологии.

Наиболее широко используются газовые процессы как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Процессы, осуществляемые в расплавах солей или псевдоожигенном слое, наоборот, применяются все реже. Ионные процессы постепенно набирают популярность, но их использование ограничено по сравнению с газовыми процессами.

Таблица 2.4

**Описание промышленных процессов азотирования и карбонитрирования**

| АЗОТИРОВАНИЕ: 500...510 °С; 5...100 ч          |   |  |
|--|---|--|
| Наименование                                   | Среда/процесс   | Комментарии  |
| Газовое азотирование                           | $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$   | —  |
| Окси-азотирование                              | $\text{NH}_3/\text{воздух}$ ; $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ;<br>$\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  | —  |
| Ионное азотирование                            | $\text{N}_2/\text{H}_2$   | Температура 450...580 °С<br>от 10 мин до 30 ч  |
| Азотирование при высоком давлении              | $\text{N}_2$ , $\text{NH}_3$  | Давление от 100 до 1000 бар,<br>Температура 1050...1150 °С,<br>Для коррозионностойких сталей |
| Сернистое азотирование («Sulfinuz», «Sursulf») | Соляная ванна, 570...600 °С:<br>N, S (аммиак, сера, сульфид водорода)<br>Ионное азотирование + обработка сульфидом водорода = сульфидный слой | Улучшает трибологические свойства  |
| PLASNIT, PLASOX                                | Ионное азотирование + оксидирование   | —  |
| Sursulf-Oxynit                                 | Азотирование в расплаве соли + оксидирование  | Пористый сульфидный слой   |
| КАРБОНИТРИРОВАНИЕ: 550...580 °С, 0,5...5 ч     |   |  |
| Наименование                                   | Среда/процесс   | Комментарии  |
| Nitroflex ®                                    | $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{CO}_2/(\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6)$  | —  |
| Nitemper                                       | $\text{NH}_3/\text{Эндогаз}$  | —  |
| Nitrotec                                       | $\text{NH}_3/\text{Эндогаз}/\text{воздух}$  | —  |
| Nitroc   | $\text{NH}_3/\text{Экзогаз} (\text{CO}_2)$  | —  |
| Ionit-ox ®                                     | Газовое карбонитрирование + ионное карбонитрирование + оксидирование  | —  |
| Deganit  | Экзогаз/Эндогаз/Аммиак  | —  |
| Tenoplus                                       | Двухстадийный высокотемпературный (625 °С; 580 °С) процесс в расплаве соли с закалкой в оксидирующей ванне                                    | —  |
| Tufftridei Tenifer QPQ                         | Расплав соли  | —  |

Окончание табл. 2.4

| Наименование                  | Среда/процесс  | Комментарии   |
|-------------------------------|--|---|
| Colournite ®<br>и Blacknite ® | Карбонитрирование с окончательным оксидированием                     | Небольшое повышение коррозионной стойкости + эстетичный внешний вид |
| CORR-I-DUR ®                  | Ионное карбонитрирование + газовое карбонитрирование + оксидирование | Улучшает коррозионную стойкость                                     |

## 2.14. Физико-химические особенности азотирования

Азотирование и карбонитрирование подразумевает перенос азота и углерода из атмосферы в сталь путем реализации трех основных стадий:

1. Перенос атомов из газа к поверхности стали.
2. Диффузия атомов через поверхностный светлый слой.
3. Диффузия атомов вглубь металла в диффузионной зоне.

Углерод и азот диффундируют внутри светлого слоя, а также происходит диффузия углерода из стали в поверхностный светлый слой.

Для понимания процессов, протекающих при азотировании, может быть использована равновесная диаграмма состояния Fe—N. При нормальных температурах азотирования сначала азот растворяется в  $\alpha$ -железе, но только до концентрации не более 0,10 мас. %. Когда содержание азота превысит этот уровень, образуется  $\gamma'$ -нитрид,  $\text{Fe}_4\text{N}$ . При концентрации азота более 6 %  $\gamma'$ -нитрид начинает превращаться в  $\varepsilon$ -нитрид,  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . При температурах ниже 500 °C может образоваться  $\xi$ -нитрид,  $\text{Fe}_2\text{N}$ , содержащий около 11 % азота.

Понимание процесса карбонитрирования может быть получено из тройной диаграммы состояния Fe—N—C для температуры 570 °C. Со стороны феррита существуют две фазы, а именно  $\varepsilon$ -фаза, чей состав меняется, но содержит она порядка 10 % азота, и  $\gamma'$ -фаза,  $\text{Fe}_4\text{N}$ , содержащая около 6 % азота. При этом  $\varepsilon$ -фаза хорошо растворяет как углерод, так и азот.

При карбонитрировании вначале азот растворяется в феррите до уровня максимальной растворимости: 0,10 мас. %, после чего начинает появляться  $\gamma'$ -фаза. При повышении содержания азота и угле-

рода образуется  $\epsilon$ -фаза. Это означает, что, регулируя содержание азота и углерода в слое, можно получить однофазный  $\epsilon$ -слой либо двухфазный слой, состоящий из  $\epsilon$ - и  $\gamma'$ -фаз. Например, при содержании азота 6 % и содержании углерода 1 % образуется однофазный  $\epsilon$ -слой.

## 2.15. Образование светлого слоя и диффузионной зоны

Как уже упоминалось, при азотировании образуется тонкий поверхностный светлый слой, содержащий  $\gamma'$ - и  $\epsilon$ -фазу, и относительно протяженная диффузионная зона под ним.

Механизм образования светлого слоя достоверно не известен точно так же, как не известны состав и структура слоя, требуемые для получения оптимальных свойств. Проводились и проводятся исследования по установлению влияния толщины, фазового и химического состава, микроструктуры светлого слоя на свойства азотированных деталей.

Образование азотированного или карбонитрированного слоя начинается с нескольких зародышей зерен на поверхности детали. Образование нитридов протекает посредством зарождения  $\gamma'$ -фазы на поверхности железа. Процесс продолжается до тех пор, пока на поверхности не начинает формироваться  $\epsilon$ -фаза. Это продолжается до тех пор, пока не сформируется светлый слой, состоящий из  $\epsilon$ -фазы вблизи поверхности и  $\gamma'$ -фазы под ней.

Углерод влияет на процесс зарождения и количество  $\gamma'$ - и  $\epsilon$ -фаз. Чем выше содержание углерода в стали, тем больше содержание  $\epsilon$ -фазы в светлом слое, и наоборот, чем меньше содержание углерода в стали, тем больше содержание  $\gamma'$ -фазы.

Для азотирования и карбонитрирования характерно, что чем выше степень легирования стали, тем тоньше светлый слой:

1. У нелегированной и низколегированной стали при обычной продолжительности азотирования или карбонитрирования образуется слой толщиной 0,01...0,02 мм.

2. У высоколегированной стали толщина светлого слоя составляет 0,005...0,010 мм в зависимости от системы легирования и содержания легирующих элементов.

Толщина светлого слоя возрастает с увеличением времени выдержки и температуры азотирования или карбонитрирования.

Будет ли светлый слой иметь отрицательное или положительное влияние на эксплуатационные характеристики азотированных деталей, целиком зависит от условий работы самих деталей. Он может быть либо полезен, либо вреден при различных сочетаниях состава и толщины.

Светлый слой содержит пористую зону вблизи поверхности. Когда содержание азота в слое высокое, из-за образования газообразного азота внутри слоя формируются поры. Давление азота вызывает последовательное расширение пор, что приводит в итоге к образованию каналов, направленных к поверхности детали. Азот выходит по этим каналам наружу, оставляя внутри слоя поры.

При карбонитрировании в газе, состоящем из 35 % аммиака, 5 %  $\text{CO}_2$  и азота (обычный состав), вначале в светлом слое поры отсутствуют. Концентрация азота увеличивается в процессе обработки, и в поверхностном слое начинают формироваться поры. Количество и скорость образования пор зависят от атмосферы печи и химического состава стали.

Уменьшив активность азота в печной атмосфере, добавив, к примеру, водород, можно уменьшить содержание азота на поверхности стали, а следовательно, снизить порообразование. При таком снижении концентрации азота формируется более тонкий слой. На рис. 2.8 показан пример того, как пористость и толщина светлого слоя изменяются при увеличении продолжительности карбонитрирования.

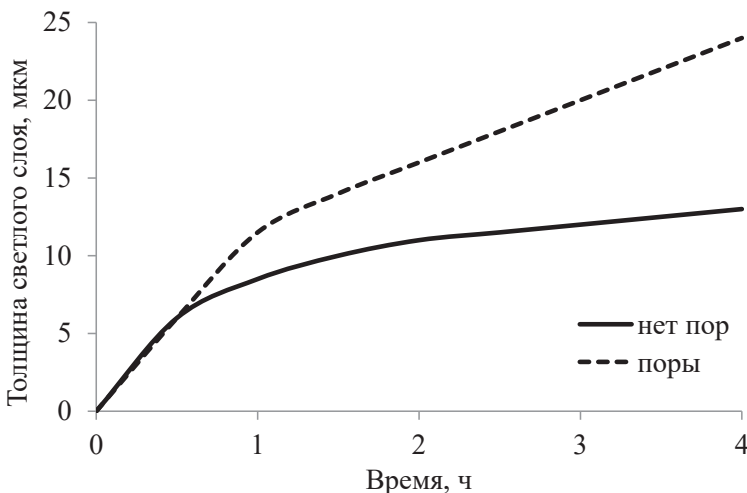


Рис. 2.8. Влияние продолжительности обработки на рост светлого слоя и его пористость при карбонитрировании углеродистой стали 15 (температура 570 °C)

Состав атмосферы также оказывает влияние на микроструктуру и толщину светлого слоя. Высокая активность азота приводит к образованию толстого светлого слоя с большой пористостью. Пониженная активность азота приводит к образованию более плотного слоя. При увеличении активности углерода в атмосфере пористость уменьшается, а количество  $\varepsilon$ -фазы увеличивается.

При газовом азотировании активность углерода или азотный потенциал ( $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{H}_2}^{3/2}$ ) можно понизить путем добавления водорода в аммиак, что позволит контролировать толщину светлого слоя и содержание в нем азота. Азотный потенциал также влияет на глубину диффузионной зоны.

Толщина диффузионной зоны определяется способностью азота диффундировать вглубь стали и, следовательно, зависит от температуры, продолжительности выдержки и химического состава стали.

За твердость диффузионной зоны ответственны два механизма упрочнения: твердорастворное упрочнение и дисперсионное твердение.

Твердорастворное упрочнение является главным механизмом в случае нелегированной углеродистой стали. Увеличение температуры процесса азотирования вызывает увеличение концентрации растворенного в феррите азота, а высокая скорость охлаждения фиксирует пересыщенный твердый раствор. При низкой скорости охлаждения азот выделяется в виде нитридов железа или легирующих элементов.

Дисперсионное твердение является основным механизмом упрочнения в случае легированных сталей. Нитриды выделяются при температуре азотирования, и на них практически не оказывает влияния скорость охлаждения. Выделившиеся нитриды легирующих элементов повышают твердость диффузионной зоны.

В зависимости от марки стали и температуры азотирования непосредственно под светлым слоем твердость диффузионной зоны может составлять 300...1300 HV.

На рис. 2.9 показаны профили твердости для стали 30ХМФА, азотированной при 530 и 550 °С. При более низкой температуре твердость оказалась выше. Разница в твердости зависит от размера, типа и количества нитридов, выделившихся при данной температуре.

В диффузионной зоне формируются сжимающие напряжения, которые способствуют повышению усталостной прочности детали. Чем выше скорость охлаждения после азотирования, тем больше сжимающие напряжения.



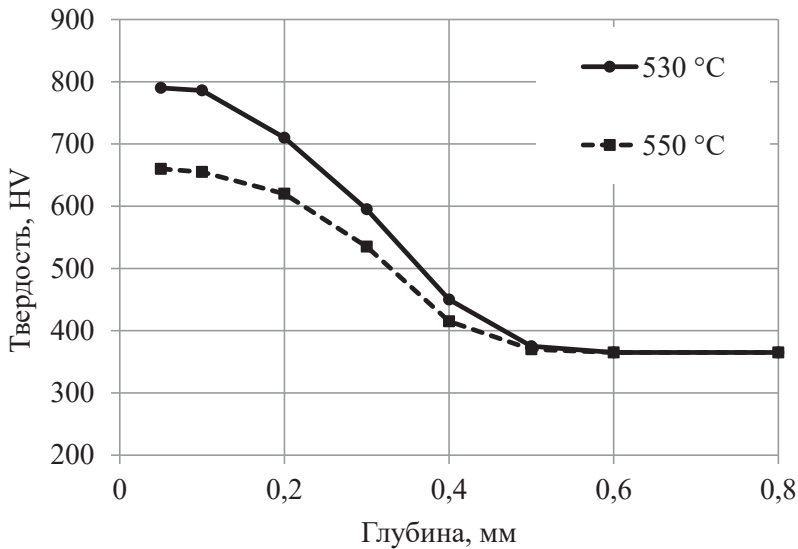


Рис. 2.9. Влияние температуры азотирования на твердость стали 30ХМФА (азотирование при 530 и 550 °C, 25 ч)

При одинаковой температуре азотирования на поверхности высоколегированной стали формируется более тонкая диффузионная зона, чем на поверхности низколегированной стали. Однако твердость диффузионной зоны у высоколегированной стали будет выше.

При слишком высокой температуре азотирования возникает риск образования нитридов по границам зерен, что может вызвать дефекты, например на острых кромках и углах деталей.

## 2.16. Деформация

Как уже упоминалось, азотирование вызывает весьма незначительную деформацию, т. к. обычно осуществляется при температуре ниже температуры фазовых превращений в стали. Образующийся светлый слой вызывает небольшое расширение, влияющее на размеры детали. Диффузия азота вглубь металла и образование нитридов также вызывают некоторое увеличение размеров. Как и при любой термической обработке, термические напряжения могут вызвать деформацию при охлаждении.

Считается, что равномерное изменение размеров детали, вызванное ростом светлого слоя, составляет около  $1/3$  толщины слоя. Например, если ось имеет на поверхности светлый слой толщиной 15 мкм, то ее диаметр увеличился примерно на 10 мкм. Светлый слой сильнее растет на кромках и углах детали, т. к. здесь углерод и азот диффундируют с двух сторон. На рис. 2.10 показано, как увеличивается толщина светлого слоя и диаметр образцов из сталей 45 и 18ХГ с увеличением времени выдержки при карбонитрировании.

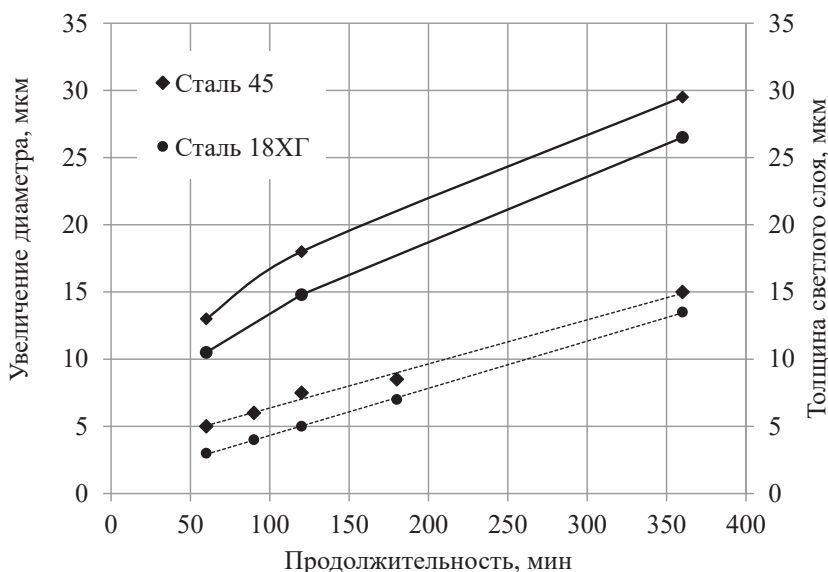


Рис. 2.10. Влияние продолжительности карбонитрирования на увеличение диаметра и толщину светлого слоя на поверхности цилиндрических образцов из стали 45 и 18ХГ

Возникающие термические напряжения также могут вызвать некоторую деформацию детали. Например, они могут вызвать увеличение диаметра тонкостенной трубы в процессе азотирования.

Чтобы выдержать допуски и получить наименьший возможный уровень деформации, необходимо уменьшить внутренние напряжения перед азотированием. Это достигается путем снятия напряжений перед азотированием при температуре как минимум на  $20...30^{\circ}\text{C}$  выше температуры последующего азотирования или карбонитрирования.

В случае закаленных и отпущенных деталей, для того чтобы сохранить требуемую твердость, температура отпуска для снятия напряже-

ний не должна превышать температуру отпуска детали. Таким образом, необходимо выполнить следующую последовательность операций:

1. Черновая механическая обработка.
2. Снятие напряжений.
3. Чистовая механическая обработка.
4. Азотирование или карбонитрирование.

Следующие эмпирические закономерности можно использовать для учета изменения размеров цилиндра с центральным сквозным отверстием при азотировании:

1. Диаметр отверстия существенно меньше внешнего диаметра: внутренний диаметр уменьшается, внешний — увеличивается.
2. Диаметр отверстия соизмерим с толщиной стенки: диаметр отверстия не изменяется, внешний диаметр увеличивается.
3. Диаметр отверстия незначительно меньше внешнего диаметра: диаметр отверстия и внешний диаметр увеличиваются.

## 2.17. Оценка результатов азотирования

Проверка результатов азотирования непосредственно на детали желательна, но не всегда возможна либо из-за того, что имеется ограниченное количество деталей, либо из-за того, что детали весьма дорогие, и использовать стандартные разрушающие методы контроля не выгодно. Альтернативой разрушающим методам контроля является проверка поверхностной твердости детали путем приложения небольшой нагрузки. Существуют также неразрушающие методы контроля, такие как вихретоковый контроль толщины светлого слоя.

Для проверки результата азотирования в садку деталей кладется образец-свидетель из того же материала, что и детали. По образцу-свидетелю впоследствии проверяется качество азотирования. Образец готовится к проверке стандартным методом путем отрезки, шлифовки, полировки и травления. При резке образца необходимо удостовериться, чтобы не повредить и не удалить светлый поверхностный слой. После этого при помощи микроскопа оценивается:

1. Толщина светлого слоя, мкм.
2. Пористость, в процентах от общей толщины светлого слоя.
3. Твердость диффузионной зоны,  $HV_{0,2}$ .
4. Твердость светлого слоя,  $HV_1$ .

### 5. Глубина азотированного или карбонитрированного слоя.

На сегодняшний день есть несколько способов определения глубины азотированного слоя.

Толщина азотированного слоя может быть определена путем измерения микротвердости на поперечном шлифе ( $HV_{0,2}$ ). Толщина слоя в этом случае определяется как расстояние от поверхности до точки, в которой твердость составляет 400 HV (рис. 2.11). Эта величина применима только к низколегированным сталям. Для других сталей должно использоваться иное пороговое значение.

Еще один известный способ определения глубины азотированного слоя — это глубина, на которой твердость металла на 50 HV выше твердости сердцевины (рис. 2.11). Поскольку разные методы дают разные результаты, при назначении режима азотирования важно указывать, какой метод контроля следует использовать.

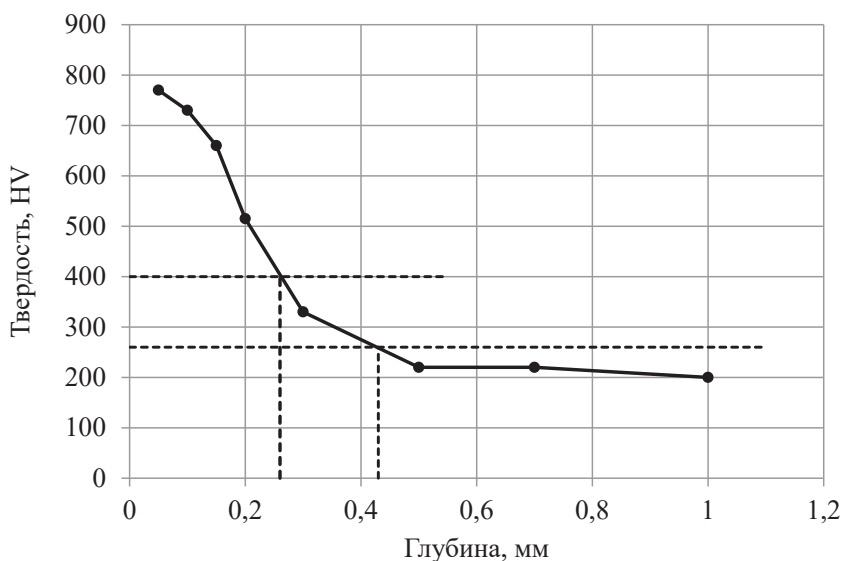


Рис. 2.11. Определение глубины азотированного слоя

Твердость светлого слоя очень трудно измерить, т. к. он очень тонкий. Если твердость определять путем приложения малой нагрузки, то полученное значение будет еще более неточным, чем при приложении большой нагрузки. Обычно для определения твердости светлого слоя используются методы Виккерса и Кнупа, с помощью которых твердость измеряется непосредственно на поверхности изделия или

образца. Для этого поверхность полируют для получения четкого отпечатка и проведения точного измерения его диагоналей. Часть приложенной нагрузки воспринимается диффузионной зоной, лежащей под светлым слоем. Поэтому измеренная твердость будет изменяться частично в зависимости от приложенной нагрузки, частично в зависимости от твердости и толщины светлого слоя и диффузионной зоны (рис. 2.12). В результатах всегда следует обозначать нагрузку, которая использовалась при оценке твердости.

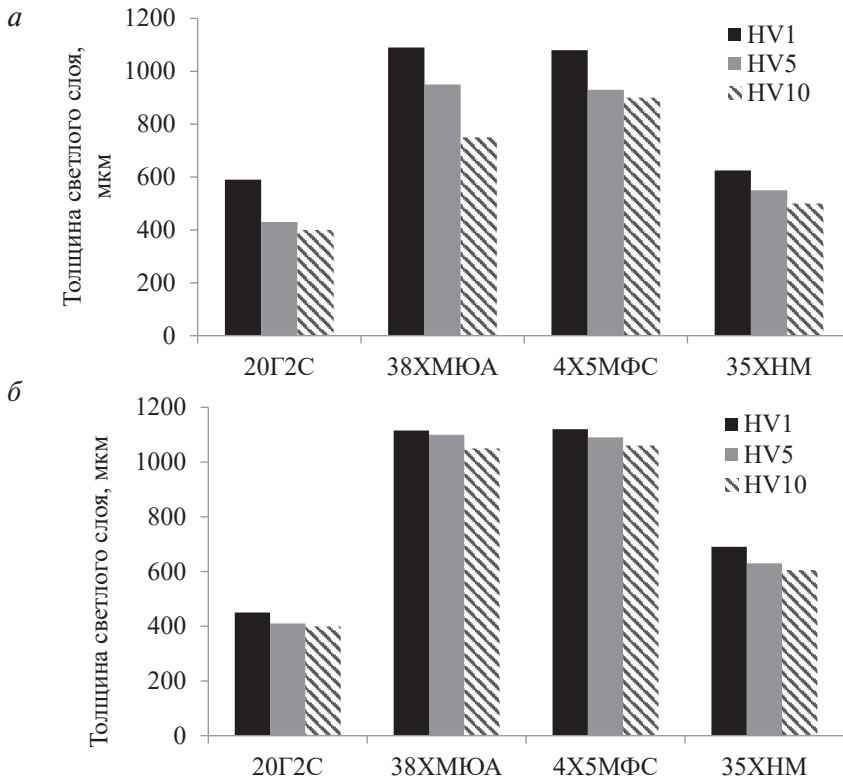


Рис. 2.12. Твердость поверхности, измеренная при различной нагрузке на образцах из разных марок стали после карбонитрирования, 90 мин (а), и газового азотирования, 30 ч (б)

Толщина светлого слоя может быть также определена путем линейного измерения, которое дает усредненный результат.

Пористость обычно оценивается при помощи оптического микроскопа. Возможно также автоматизировать измерения при помощи анализатора изображений.

## **Вопросы для самоконтроля к главе 2**

.....

1. Каковы основные цели и задачи азотирования и карбонитрирования?
2. Как определяется глубина азотированного слоя?
3. При каких температурах реализуются процессы азотирования сталей?
4. Из каких зон состоит азотированный слой на поверхности стальной детали?
5. Какая предварительная термическая обработка деталей проводится перед азотированием?
6. Из каких стадий состоит технологический процесс газового азотирования, и какие газы используются на разных стадиях?
7. Какие основные преимущества имеет процесс ионного азотирования?
8. Какие технологические параметры ионного азотирования могут регулироваться для получения требуемых характеристик азотированного слоя?

## **Глава 3. Оборудование для цементации и азотирования**

.....

### **3.1. Печи для газовой цементации**

.....

**П**ечи для газовой цементации должны быть газонепроницаемыми для возможности поддержания в них равномерно-го состава науглероживающего газа, устранения потерь газа и подсоса воздуха.

Газонепроницаемость печей осуществляется установкой специального муфеля с плотными заслонками. Муфельные печи выполняются садочными с горизонтальными муфелями, шахтными с вертикальными муфелями и непрерывного действия (проходными) с толкателями. Муфели печей для газовой цементации необходимо изготавливать из жаростойких и жаропрочных дорогостоящих хромоникелевых сплавов типа 20Х23Н18, 20Х20Н14С2, 20Х25Н20С2 и др. Смена муфеля в случае выхода его из строя обычно сопровождается длительной остановкой печи и большими затратами.

Применяются также безмуфельные печи, герметичность в которых создается наружным железным каркасом и дверцами тамбуров, а нагрев ведется газовыми излучающими трубами. Безмуфельные печи могут быть камерными садочными (горизонтальные и вертикальные) и проходными с толкателем.

#### **3.1.1. Муфельные печи**

##### **Садочные печи с горизонтальными ретортами**

К такому типу печей относятся печи с вращающимися ретортами. Реторта такой печи загружается деталями примерно на 2/3 своего объема, что дает возможность деталям свободно перекачиваться при вращении реторты. Цементующий газ в количестве 200...500 л/ч впуска-

ется через отверстие по оси реторты, а выпускается через отводящую трубку с краном в крышке реторты, где он дожигается. Вес загрузки деталей в такую печь составляет в зависимости от размера реторты от 65 до 200 кг. При температуре 920 °С глубина цементованного слоя, равная 0,8...0,9 мм, достигается в этих печах за 2,5...3 ч, а 1,0...1,3 мм — за 3,5...4,0 ч.

К садочным печам для газовой цементации с горизонтальным муфелем следует отнести также обычные газовые или электрические камерные печи, в которые вставляются специально сконструированные муфели, сваренные из жаростойкой стали и снабженные крышками, плотно прижимаемыми откидными болтами или специальными прижимами. Науглероживающий газ (или специальная жидкость) вводится через трубку в задней стенке муфеля, а отработанные газы выводятся через трубку в крышке муфеля или через трубку, вваренную в верхнюю часть муфеля и проходящую через свод печи. Конструкции подобных муфелей разработаны и опробованы в производственных условиях, что значительно облегчает задачу приспособления на любом заводе обычных газовых или электрических камерных печей для газовой цементации.

### **Шахтные печи**

Для газовой цементации широко применяются шахтные ретортные печи различных размеров с диаметром реторты от 250 до 1000 мм и высотой от 400 до 3000 мм и более.

Печь имеет цилиндрическую реторту из хромоникелевого сплава со сферическим или плоским дном. В реторту помещают друг на друга несколько круглых корзин с сетчатым дном, заполненных деталями. Также для загрузки деталей применяют многоярусные этажерки, которые ставятся на дно реторты, и подвесные приспособления, опирающиеся на специальные выступы в верхней части реторты.

В крышке печи установлен вентилятор. Реторта печи окружена электрическими нагревателями, закрепленными в кладке печи. Мощность печей колеблется от 25 до 150 кВт. Герметичность печи достигается при помощи болтов, прижимающих крышку к реторте, асбестовой прокладкой или песчаным затвором.

Бензол, пиробензол, керосин или триэтаноламин подаются каплями из напорного бачка по трубке в крышке печи в верхнюю часть реторты, где они испаряются (вместо жидких карбюризаторов можно



подавать в реторту и науглероживающий газ — смесь пропана и бутана с воздухом, природный газ). Образующийся науглероживающий газ благодаря действию вентилятора равномерно омывает поверхность деталей, непрерывно циркулируя сверху вниз между сплошными стенками корзин и стенками реторты и снизу вверх через корзины, заполненные деталями. В случае применения этажерок и подвесных приспособлений (которые не имеют сплошных стенок) в реторту дополнительно устанавливается цилиндрический тонкостенный направляющий экран, диаметр которого на 80...150 мм меньше диаметра реторты. Данный экран служит для формирования направленного потока атмосферы в печи. Газ уходит из реторты по трубке, при выходе из которой он дожигается. Средний состав отходящих газов при использовании, например, пиробензола, подаваемого со скоростью 120...140 капель в минуту в муфель печи диаметром 0,7 м и высотой 1,5 м, следующий, %:  $\text{CO}$  — 24,4;  $\text{CO}_2$  — 0,4;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  — 2,4;  $\text{O}_2$  — 0,2;  $\text{H}_2$  — 62,4;  $\text{N}_2$  — 10,2.

Подъем крышки печи осуществляется специальным электродвигателем. Приспособления с деталями загружаются и выгружаются из печи краном. Охлаждение садки производится на воздухе или в закалочном баке.

При цементации с использованием пиробензола, подаваемого со скоростью 120...140 капель в минуту в печь с температурой 920 °С, общая глубина цементационного слоя, равная 0,8...1,0 мм, достигается за 4 ч; 0,9...1,2 мм — 5,5 ч и 1,3...1,5 мм — 10 ч. При цементации в шахтных печах природным газом продолжительность цементации с момента достижения температуры 930 °С составляет 3,5 ч для получения слоя глубиной 0,7...0,9 мм и 4,5 ч для получения слоя толщиной 0,9...1,1 мм. При цементации на глубину 0,9...1,1 мм в печи с диаметром реторты 0,7 м и высотой 1,5 м производительность достигает 100 кг в час.

Отсутствие необходимости иметь при печах такого типа специальные сложные установки для приготовления газового карбюризатора и сравнительная простота эксплуатации печей привели к широкому их применению в промышленности.

### **Муфельные печи непрерывного действия**

Для цементации в муфельной печи непрерывного действия применяется смесь газов, полученных путем пиролиза и крекинга керосина, а в последнее время — природный газ.

Муфель печи закрывается с обоих концов герметичными заслонками, обеспечивающими в муфеле давление 0,8...1,0 атм. Длина муфеля — 8,1 м, ширина — 0,82 м, высота — 0,43 м, объем рабочей части — 2,50 м<sup>3</sup>. Муфель отлит из жаропрочного сплава, содержащего 35...40 мас. % Ni и 17...20 масс. % Cr. Отдельные секции муфеля, имеющие длину 0,75 м, скреплены между собой болтами из жаропрочной стали и сварены по стыкам. На дне муфеля имеются отлитые вместе с секциями муфеля направляющие, по которым перемещаются поддоны. Срок службы такого муфеля до капитального ремонта составляет 6...12 месяцев.

Муфель обогревается с обеих сторон двумя рядами газовых горелок, расположенных в шахматном порядке. С одного конца муфеля имеется загрузочная камера, закрываемая обычной заслонкой. В эту камеру поступают загруженные деталями поддоны перед проталкиванием их в камеру цементации. Передвижение поддонов с деталями осуществляется толкателем. С противоположного конца муфеля имеется разгрузочная камера, в которой производится подстуживание деталей перед выдачей их из печи.

Камера цементации отделена от загрузочной и разгрузочной камер клинообразными гидравлическими затворами. Для предотвращения образования взрывоопасной смеси в момент открывания затвора между цементационной камерой и загрузочной камерой в последней установлены газовые горелки.

Свод печи съемный. Муфель опирается на ролики. При нагреве муфеля последний может свободно перемещаться по роликам, что устраняет его деформацию. Температура в цементационной камере измеряется в трех местах по длине муфеля и во всех трех зонах поддерживается одинаковой и равной 920 °С. Подстуживание деталей до температуры закалки (780...840 °С) производится в разгрузочной камере в течение 5...10 мин.

Науглероживающий газ поступает в муфель в количестве 4,5...6,0 м<sup>3</sup>/ч и вводится в пяти местах: четыре ввода расположены в своде и один у разгрузочной камеры снизу. Назначением последнего ввода газа является уменьшение доступа воздуха в муфель при поднятии заслонки. Газы в муфеле движутся параллельно перемещению деталей и в конце цементационной камеры выводятся наружу, где они поджигаются.

В муфеле помещается одновременно 24 поддона с деталями весом 50...120 кг в каждом, т. е. в печи одновременно находится 1,20...2,88 т

деталей. Поддоны имеют размер  $317 \times 726$  мм. Период вталкивания и выталкивания поддона 20...30 мин.

Средняя производительность печи 200...250 кг деталей в час при глубине цементованного слоя 0,8...1,1 мм. При использовании керосина продолжительность цементации для получения глубины цементованного слоя 0,5...0,8 мм составляет 6...7 ч, 0,8...1,1 мм — 7...9 ч и 1,1...1,3 мм — 9...11 ч.

Для контроля над ходом процесса цементации производится регулярный анализ газа, что позволяет немедленно обнаруживать отклонения в работе установки (поломка термопар, засорение сопел и труб, прогар реторт).

Вследствие конструктивных недостатков печи загрузку и выгрузку поддонов практически приходится производить при открытых внешних заслонках загрузочной и разгрузочной камер, поэтому при каждом толкании и выталкивании поддона из цементационной камеры в нее входит значительное количество воздуха и теряется несколько минут на восстановление углеродного потенциала печной атмосферы за счет притока свежего газа. В связи с этим длительность процесса увеличивается. По этой же причине в таких печах удается с удовлетворительными результатами вести процесс цементации чистым природным газом, так как разбавителем в этом случае является воздух, периодически попадающий в значительных количествах в цементационную камеру. Скорость цементации при этом получается примерно такой же, как и при использовании керосина.

Цементационные печи с электрическим обогревом имеют три отдельные зоны нагрева с элементами сопротивления, расположенными между стенками и муфелем и между подом и муфелем. Электродпечь с общей длиной муфеля около 7,5 м, длиной цементационной камеры 5,3 м, шириной муфеля 0,79 м, высотой 0,42 м одновременно вмещает 17 поддонов размером  $305 \times 740$  мм. Мощность трансформаторов печи 120 кВт. Расход науглероживающего газа 3,6...4,8 м<sup>3</sup>/ч.

Муфели для печей газовой цементации зачастую изготавливают с волнистыми боковыми стенками, которые воспринимают деформацию при расширении.

### 3.1.2. Безмуфельные печи

#### Безмуфельные печи непрерывного действия с толкателем

Безмуфельные проходные печи нагреваются излучающими трубами, выполненными в виде горизонтальной петли. Печи с излучающими трубами по сравнению с муфельными печами имеют следующие преимущества:

1. Излучающие трубы легко сменяются при ремонте.
2. Легко создается газонепроницаемость печи за счет герметичности внешнего каркаса и дверок тамбуров, работающих при нормальных температурах.
3. Значительно уменьшается расход жаропрочной стали.

Излучающие трубы безмуфельных печей изготавливаются из жаропрочного сплава ЭИ-59 (28...32 мас. % Cr). Газ низкого давления подается через горелку, вставленную в излучающую трубу. Противоположный конец трубы соединен с эжектором, к которому подводится воздух под давлением 60...70 атм. Вследствие этого во внутреннем объеме трубы создается разрежение и засасывается из атмосферы через отверстия вокруг газовой горелки воздух для горения. Смешение газа и воздуха и сгорание газа происходит по всей длине трубы. Продукты сгорания удаляются тем же воздушным эжектором.

Агрегаты непрерывного действия, предназначенные для газовой цементации и светлого отжига напильников в безмуфельных печах с излучающими трубами, обычно располагаются в виде буквы «П». Напильники, изготовленные из стали 40 или 45, должны подвергаться цементации при 900...950 °С, охлаждаться до 550 °С, а затем отжигаться при 680...700 °С. Напильники проходят все операции на поддонах в вертикальном положении. На каждом поддоне устанавливается 285 напильников. Размер поддона 600×800 мм.

Печь имеет длину 9130 мм и делится на зоны нагрева и выдержки. В первой зоне установлено 14 излучающих труб диаметром 90 мм, во второй — шесть труб диаметром 60 мм. Общий расход газа на отопление печи 420 м<sup>3</sup>/ч. Внутренний слой кладки печи выложен из пеношамота, а наружный — из пористого трепельного кирпича. Герметичность печи создается сплошным сварным металлическим каркасом и масляными затворами в съемных верхних крышках. Газовый карбюризатор подается по всей длине печи, кроме зоны выдержки. Отвод газа производится у разгрузочного кон-

ца печи ниже уровня пода. В зоне науглероживания установлено три вентилятора.

В камере охлаждения напильники охлаждаются с 900 до 550 °С со скоростью 50 °С/ч. Последняя достигается обдувкой их охлажденным до 100 °С отработавшим газовым карбюризатором, подаваемым вентилятором под поддоны с напильниками.

Конструкции печей для газовой цементации и отжига аналогичны; в последней отсутствуют лишь перегородка и вентиляторы. В качестве защитного газа в печи отжига используется отработавший газовый карбюризатор. При выходе из печи отжига напильники охлаждаются до 600 °С, а дальнейшее охлаждение производится воздухом с водяным душем.

В тамбуре отжигательной печи перед душевым устройством, так же как и в загрузочном тамбуре цементационной печи, имеется по две горелки. Тамбур заполняется продуктами горения газа, вследствие чего при открывании дверей печей предупреждается образование хлопков-взрывов.

В безмуфельной двухрядной печи для газовой цементации автодеталей нагрев производится 18 излучающими трубами, из которых 8 подвешены под сводом, а 10 расположены под направляющими, по которым движутся поддоны с деталями. Печь имеет загрузочную и разгрузочную камеры, а также камеры подстуживания и выдержки. В камере подстуживания поддерживается температура около 700 °С, в камере выдержки — 820...860 °С. Газ подается в печь в четырех точках. В рабочем пространстве установлено четыре крыльчатых вентилятора. Герметичность печи обеспечивается сварным железным каркасом. Верхняя часть каркаса съемная. Герметичность съемной части осуществляется масляными затворами. В печи помещаются 24 поддона размером 760×340 мм. Средняя производительность печи 250 кг деталей в час при цементации на глубину 0,8...1,2 мм.

В состав установки обычно входят описанная выше безмуфельная двухрядная печь, закалочный бак, моечная машина для промывки деталей от масла и отпуская печь.

### **Камерные безмуфельные печи**

Одновременно в камерную печь с шириной пода 3 м, длиной 4 м и высотой 3,6 м загружается 1,5 т деталей на поддонах, вталкиваемых в печь в несколько рядов с подвижного столика по балкам, укреплен-

ным на поду печи и снабженным роликами. Печь нагревается четырьмя излучающими трубчатыми нагревателями, расположенными на поду печи под балками, и четырьмя нагревателями, укрепленными на стенках печи. Загрузочное отверстие печи закрывается сначала огнеупорной плотной заслонкой, а затем дверцей, что обеспечивает необходимую герметичность печи. В своде печи установлены два вентилятора, выравнивающие температуру печи и перемешивающие науглероживающий газ, подаваемый через отверстие в поду и удаляемый через отверстие в своде печи.

Для газовой цементации (нитроцементации) деталей на предприятиях с серийным производством и широкой номенклатурой изделий применяются камерные безмуфельные печи и агрегаты на их основе. Универсальная камерная печь состоит из цементационной камеры, изолированного от атмосферы тамбура (форкамеры), в которые подается эндотермическая или другая контролируемая атмосфера с регулируемым углеродным потенциалом, и встроенного закалочного бака.

В этих печах нет контакта обрабатываемых деталей с воздухом в течение всего цикла химико-термической обработки и закалки. В состав агрегата, помимо камерной цементационной печи, входит отпускная печь, моечно-сушильная машина, механизмы перемещения поддонов с изделиями. Кроме того, агрегаты комплектуются газоприготовительными установками и системами регулирования углеродного потенциала печной атмосферы.

Печи рассчитаны на массу садки 0,75 т и номинальную температуру 950 °С. Детали загружаются в печь на поддонах длиной 1250 мм и шириной 800 мм. Максимальная высота загрузки на поддон 600 мм.

Для цементации поддон с деталями устанавливается в тамбур (форкамеру) и затем передвигается в цементационную камеру. Температура в цементационной камере устанавливается 950 °С. В тамбур и цементационную камеру подается эндотермическая атмосфера с заданным углеродным потенциалом. Длительность цементации устанавливается в зависимости от требуемой толщины слоя.

После окончания выдержки поддон перемещают в тамбур и погружают в закалочный бак. После закалки поддон поднимается и далее поступает на разгрузочную (загрузочную) площадку. Для сокращения длительности процесса и получения заданного профиля кривой распределения углерода по толщине диффузионного слоя применя-

ют двухступенчатый режим цементации: период интенсивного насыщения составляет 60...70 %, а период диффузии 40...30 % общего времени.

Кроме печей указанных типов, для газовой цементации могут применяться также шахтные печи с излучающими трубами.

### 3.1.3. Вакуумные печи для цементации

Одним из недостатков процесса цементации является длительность технологического процесса. Значительное ускорение процесса может быть достигнуто в результате использования высокотемпературной двухступенчатой цементации (с высоким углеродным потенциалом на первом этапе) при давлении ниже атмосферного (вакуумная цементация). Вакуумные цементационные печи состоят из нагревательной камеры, снабженной вентилятором (для обеспечения интенсивной циркуляции атмосферы), закалочного бака и транспортирующих устройств. Вакуумные печи обеспечивают рабочее давление  $13...13 \cdot 10^{-3}$  Па и номинальную температуру от 900 до 2200 °С.

Технологический процесс вакуумной цементации состоит в следующем. Подготовленные для цементации детали помещают в нагревательную камеру, печь вакуумируют, нагревают до рабочей температуры 1000...1100 °С и дают выдержку для прогрева деталей.

Для вакуумной цементации не требуется газа-носителя, в печь подается только очищенный природный газ ( $\text{CH}_4$ ), реже пропан или бутан. Непосредственно процесс вакуумной цементации включает два периода:

1. Активный период насыщения, в течение которого в печь подают насыщающий газ до создания оптимального давления  $1,3 \times 10^4...3,9 \times 10^4$  Па. Для поддержания высокого углеродного потенциала подачу газа производят в течение всего активного периода. В этот период концентрация углерода на поверхности достигает величины, близкой к пределу его растворимости в аустените при данной температуре.

2. Диффузионный период (диффузия в вакууме). В этот период прекращают подачу газа в камеру и печь вакуумируют. В процессе выдержки при температуре насыщения происходит диффузия углерода вглубь, а концентрация его на поверхности достигает оптимальной величины (0,8...1,0 %).



В некоторых случаях проводят циклическую подачу карбюризатора, делая паузы между отдельными его подачами. В паузах применяют вакуумирование с получением остаточного давления  $1,3 \times 10^2$  Па. Чем чаще циклирование, тем быстрее протекает процесс науглероживания, что объясняется лучшими условиями газообмена у поверхности насыщения.

После окончания цементации садка охлаждается ниже температуры  $A_{r1}$ , обычно до  $500...600^\circ\text{C}$ . Для ускорения охлаждения в печь подают азот, аргон или гелий до абсолютного давления, близкого к атмосферному. Далее следует повторный нагрев до температуры заковки. Заковка осуществляется путем погружения поддона с деталями в масляную закалочную ванну. После заковки следует отпуск при  $180^\circ\text{C}$ . Повторная заковка цементованных изделий с промежуточным охлаждением до температуры ниже  $A_{r1}$  способствует значительному измельчению зерна аустенита и получению высоких механических свойств.

Процесс вакуумной цементации имеет ряд преимуществ перед обычным процессом цементации: отсутствие газоприготовительных установок и приборов контроля углеродного потенциала; сокращение длительности процесса в результате проведения его при высокой температуре и изменения потенциала атмосферы; получение светлой поверхности деталей после цементации; отсутствие кислородсодержащих компонентов в атмосфере исключает внутреннее окисление деталей; улучшение условий труда; уменьшение удельного расхода электроэнергии и технологического газа; большая мобильность оборудования (пуск и остановка занимают несколько минут); более высокая культура производства; лучшее проникновение газа-карбюризатора в отверстия малого диаметра, что обеспечивает равномерную цементацию внутренних полостей. Недостатком вакуумной цементации является высокая стоимость оборудования.

### **3.2. Печи для азотирования**

.....

Для азотирования используются разнообразные конструкции печей. Разработаны печи периодического и непрерывного действия. К печам периодического действия относятся шахтные муфельные и безмуфельные печи, а также камерные печи. К печам, работающим по непрерывному циклу, относятся толкательные и карусельные печи.



### Шахтные печи

Шахтные печи получили наибольшее распространение для азотирования. В муфельных печах рабочий газ поступает в герметизированный муфель и не соприкасается с нагревателями и футеровкой. В безмуфельных печах насыщающий газ непосредственно контактирует с нагревателями и кладкой печи, поэтому к конструкционным материалам безмуфельных печей предъявляются более жесткие требования.

Во всех шахтных печах осуществляется принудительная циркуляция газа в рабочем пространстве и разделение электрической мощности по зонам, что обеспечивает высокую равномерность температурного поля ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) и состава атмосферы по сечению и высоте рабочего пространства. Печи поставляются в комплекте с газовыми щитами и блоками управления температурой.

Шахтные муфельные печи выпускаются двух модификаций: с двумя сменными муфелями или с одним стационарным. Печи экономичны, удобны в эксплуатации и универсальны. Расход газа в муфельных печах составляет 40...50 г/кг садки, а в безмуфельных — 150...250 г/кг садки, расход электроэнергии от 0,40 до 1,1 кВт.

Печи с двумя муфелями (например, США-3,2.4,8/6-Л1, США-5.7,5/6-Л1, США-8.12/6-Л1) рассчитаны на полунепрерывную работу. В то время как один муфель с обрабатываемыми деталями после изотермической выдержки вынимается из печи и охлаждается на воздухе или в охладительном колодце, в печь загружается второй муфель с деталями. Таким образом, шахта печи не охлаждается, увеличивается коэффициент использования оборудования и сокращается удельный расход электроэнергии.

Весь цикл азотирования, включая нагрев, выдержку и охлаждение до 150...250  $^\circ\text{C}$ , проводят при непрерывной подаче аммиака. Обрабатываемые детали либо подвешиваются на приспособлениях к крышке (США-8.24/6 Т), либо в специальных корзинах устанавливаются на решетку пода печи.

Печь США-8.12/6-Л1 состоит из сварного каркаса, футерованного огнеупорным кирпичом и теплоизоляционным слоем, двух муфелей с крышками и вентиляторами, нагревателей и направляющего экрана.

Герметичность печей достигается резиновыми водоохлаждаемыми уплотнениями между муфелем и крышкой и сальниковыми водоохлаждаемыми уплотнителями вала вентилятора. Между крышкой и шахтой печи уплотнителем является песочный затвор.

Для контроля процесса по расходу, давлению и степени диссоциации аммиака печи серии США-3,2.4,8/6, США-5.7,5/6, США-8.12/6 комплектуют двухпозиционным газовым щитом, позволяющим контролировать процесс одновременно в двух муфелях.

Для повышения эффективности процесса в печах с двумя муфелями может применяться последовательно-параллельная схема включения печей, при которой аммиак последовательно используется в виде защитной среды в период охлаждения в одном муфеле и как насыщающий газ в процессе азотирования — в другом. Такая схема позволяет снизить расход аммиака на 20 %.

При кратковременных процессах азотирования (например, антикоррозионном) для обеспечения непрерывной работы установки число муфельных печей может быть увеличено до трех: в печи, на охлаждении и на загрузке. Равномерное насыщение при времени цикла 0,5...3 ч достигается периодическим изменением направления подачи аммиака в контейнере через каждые 10...12 мин.

При азотировании крупногабаритных изделий и большой массе садки более экономичны печи с одним стационарным муфелем и безмуфельные. Шахтные муфельные электропечи большого диаметра ненадежны в эксплуатации из-за сильного коробления, развития трещин и разрывов муфеля.

Типовая безмуфельная печь состоит из шахты, каркаса, нагревателей, подины, крышки, механизмов подъема и перемещения крышки, газопроводов и вентилятора.

Шахта печи выполнена в виде герметичного каркаса, футерованного легковесным огнеупорным и теплоизоляционным кирпичом. Уплотнение между шахтой и футерованной крышкой обеспечивается двойным рудным затвором. В безмуфельных печах азотирующая атмосфера находится в прямом контакте с нагревателями и кирпичной кладкой, материал которых следует выбирать исходя из условий длительной эксплуатации в среде аммиака, азота и водорода. Нагреватели обычно изготавливают из хромоникелевого сплава Х20Н80, а футеровку — из стандартных огнеупоров и теплоизоляционных материалов с низкой увлажняющей способностью. Кислород, адсорбированный футеровочными материалами при взаимодействии с водородом, образует влагу. Отходящие из печи газы в начале процесса содержат большое количество влаги, которая конденсируется и образует водяные пробки в газопроводах, поэтому на выходных магистралях безмуфель-

ных печей предусматриваются конденсационные отстойники с водяным охлаждением для удаления влаги.

Следует иметь в виду, что взаимодействие водорода атмосферы с кислородом футеровки вызывает значительные колебания степени диссоциации аммиака в безмуфельных печах на начальных этапах процесса.

Направленный поток газов в камере создается направляющим цилиндром, установленным на подине печи, и диффузором, укрепленным в крышке.

Вход и выход газа осуществляется через коллекторы, расположенные в верхней и нижней зонах шахты.

Равномерность распределения температуры и состава атмосферы в печи достигается интенсивной направленной циркуляцией таза и правильным расположением нагревателей. Кроме того, в печах предусмотрен периодический реверс подачи и выхода газа и реверс вращения вентилятора и, следовательно, периодическое изменение направления циркулирующего потока газа.

Крышка печи поднимается и перемещается механизмом, состоящим из П-образной эстакады, опирающейся на четыре колеса, и электромеханических приводов.

Обрабатываемые изделия либо подвешивают на специальном приспособлении и азотируют вертикально, либо устанавливают на подовую решетку.

Применение печей со стационарным муфелем и безмуфельных печей наиболее эффективно в сочетании с системами ускоренного охлаждения садки после окончания процесса. В таких комбинированных установках время охлаждения садки сокращается в 3...6 раз и составляет 12...17 ч вместо 40...50 ч при охлаждении вместе с печью.

В муфельных электропечах форсированное охлаждение садки достигается обдувом муфеля холодным воздухом, поступающим из заводской сети или от специального вентилятора. В безмуфельных печах система ускоренного охлаждения решена по принципу циркуляции насыщающего газа в замкнутом объеме. Азотирующий газ, выходящий из муфеля, продувают по системе водоохлаждаемых труб и охлажденным вводят вновь в муфель.

В шахтной печи со стационарным муфелем типа США-8.24/6-ЛЗ охлаждающий воздух подается вентилятором через шибер и трубопровод под муфель, установленный на подставке. Нагретый воздух отво-

дится через коллектор в верхней части шахты. В процессе охлаждения, кроме нагнетающего вентилятора, работает вентилятор крышки печи.

Шахтная безмуфельная печь может быть снабжена системой ускоренного охлаждения, состоящей из подвижного шиберов и охлаждающих труб.

В процессе азотирования (нагрев и изотермическая выдержка) шибер перекрывает вход в охлаждающие каналы. При этом газ движется от вентилятора в пространство между направляющим экраном и футеровкой, затем поступает в рабочее пространство и всасывается вентилятором.

На стадии охлаждения изделий шибер открывает каналы и перекрывает проход газа в пространство между направляющим экраном и футеровкой. Рабочий газ при этом непрерывно циркулирует от вентилятора по охлаждающим каналам, в которых установлены змеевики с водяным или воздушным охлаждением, в рабочее пространство печи и, двигаясь снизу вверх, охлаждает изделия и всасывается вентилятором.

Возможна иная схема охлаждения безмуфельных печей (типа США-20.22,4/6), которые снабжены дополнительным нагнетающим центробежным вентилятором, расположенным под основанием печи. В период нагрева и выдержки этот вентилятор не работает и перекрывается шибером. В период охлаждения шибер открывается и работают два вентилятора, установленные в основании и в крышке печи. При этом часть циркулирующего газа отбирается из печи подовым вентилятором и прогоняется через водоохлаждаемые каналы, после чего вводится в верхнюю часть шахты, смешивается с основным потоком газа, снижая его температуру.

Достоинством рассмотренных систем форсированного охлаждения является сохранение футеровкой части аккумулированной печью теплоты, что улучшает экономические показатели термической обработки.

### **Камерные печи**

Камерные печи представляют собой механизированные агрегаты, состоящие из печной и закалочной камер. Печная безмуфельная камера предназначена для нагрева изделий в интервале температур 500...950 °С в контролируемых атмосферах, циркуляция которых производится осевыми вентиляторами.

Наибольшее распространение для азотирования получили печи с передвижной камерой полунепрерывного действия. Печи состоят из передвижной нагревательной камеры, двух стенов, каждый из которых снабжен одним или двумя муфелями и механизмом передвижения камеры.

Азотирование в этих печах производится по полунепрерывному циклу. В то время как на одном стенде проводится азотирование, на втором под током газа происходит охлаждение садки, разгерметизация муфеля, разгрузка изделий и подготовка стенда к очередному циклу. После окончания процесса на первом стенде нагревательная камера надвигается на муфель, установленный на втором стенде, и цикл периодически повторяется на каждом стенде.

Передвижная камера представляет собой каркас П-образной формы с подъемными дверцами в торцовых проемах. Под печи выполнен в виде сварной рамы и футерован огнеупорным кирпичом. В поду установлены вентиляторы и трубки для ввода аммиака. Герметизация муфеля осуществляется рудными затворами, для чего в поду предусмотрены желоба, заполненные хромистой рудой, в которые заходят кромки муфеля.

Нагревательная камера от стенда к стенду перемещается стационарным электроприводом при поднятых дверцах.

Малогабаритные печи с передвижной камерой (типа СНА-6,5.22.10/6) применяют для азотирования гильз, небольших коленчатых валов и других деталей. Крупногабаритные печи (типа СНА-13.45.16/6 М) применяются для одновременного азотирования 3...8 коленчатых валов длиной от 2,2 до 4,2 м.

В печи СНА-6,5.22.10/16 коленчатые валы устанавливают на опоры, расположенные на поду печи. Зазоры между опорой и валом устраняются регулируемыми по высоте призмами или прокладками. В печах СНА-13.45.16/6 М, СНА-13.67.16/6 М предусмотрено непрерывное вращение вала со скоростью 1...2 об/мин. При обработке в печи одновременно 3...8 валов вращение передается каждому валу от механизма, расположенного под стендом. При увеличении количества валов до 20 шт. применяется пакетное вращение. Вращение позволяет вести к минимуму корабление валов.

При массовом производстве, если конструкция вала допускает обработку в подвешенном состоянии, рекомендуется проводить азотирование не в камерных, а в шахтных печах большой емкости типа США-20.30/6-Л2, рассчитанной на одновременную обработку 40 валов.

### **Печи непрерывного действия**

Печи непрерывного действия легко встраиваются в поточные линии. Для азотирования гильз и коленчатых валов разработана толкательная печь СТА-12,5.90.6/6 мощностью 100 кВт.

Производительность печи 90 кг/ч, размеры рабочей камеры 1250×8640×600 мм. Изделия загружаются в печь на поддонах, которые перемещаются толкателем. Темп толкания задается в соответствии с продолжительностью получения требуемой глубины диффузионного слоя. Равномерная циркуляция насыщающей атмосферы достигается вентиляторами, установленными в своде печи.

### **Вопросы для самоконтроля к главе 3**

.....

1. Каким образом обеспечивается герметичность печей для цементации?
2. Перечислите типы муфельных печей периодического действия.
3. Какими преимуществами обладают безмуфельные печи для цементации непрерывного действия?
4. Какие системы ускоренного охлаждения деталей применяются в печах для азотирования?

## Рекомендуемая литература

.....

1. Steel and its heat treatment / ed. by T. Holm, P. Olsson, E. Troell. Molndal : Swerea IVF, 2012. — 712 p. ISBN 978-91-86401-11-5.
2. Steel Heat Treatment Handbook / ed. by G. E. Totten, M. A. H. Howes. USA: CRC Press, 2006. — 1576 p. — ISBN 978-08-24727-41-3.
3. Смирнов М. А. Основы термической обработки стали / М. А. Смирнов, В. М. Счастливцев, Л. Г. Журавлев. — Екатеринбург : УРО РАН, 1999. — 496 с. — ISBN 5-7691-0848-7.
4. Металловедение. Том 1. Основы металловедения / под. ред. В. С. Золоторевского. Москва : МИСиС, 2014. — 496 с. — ISBN 978-5-87623-191-8.
5. Металловедение. Том 2. Термическая обработка. Сплавы / под ред. В. С. Золоторевского. Москва : МИСиС, 2014. — 528 с. — ISBN 978-5-87623-217-5.
6. Шашков Д. П. Материаловедение в автомобилестроении / Д. П. Шашков. Москва : МАДИ, 2003. — 328 с.
7. Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, Г. И. Шпис, З. Бемер. Москва : Металлургия, 1991. — 319 с. — ISBN 5-229-00515-7.
8. Герасимов С. А. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов / С. А. Герасимов, В. Г. Лаптева, Л. И. Куксенова. Москва : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. — 520 с. — ISBN 978-5-7038-3933-1.
9. Чаттерджи-Фишер Р. Азотирование и карбонитрирование / Р. Чаттерджи-Фишер, Ф.-В. Эйзелл. Москва : Металлургия, 1990. — 280 с. — ISBN 3-8169-0076-3.
10. Минкевич А. Н. Химико-термическая обработка стали / А. Н. Минкевич. Москва : МАШГИЗ, 1956. — 433 с.
11. Лахтин Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. Москва : Металлургия, 1985. — 256 с.
12. Лахтин Ю. М. Азотирование стали / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. Москва : Машиностроение, 1976. — 246 с.

*Учебное издание*

**Майсурадзе Михаил Васильевич**  
**Рыжков Максим Александрович**  
**Беликов Сергей Владимирович**  
**Корниенко Ольга Юрьевна**  
**Карабаналов Максим Сергеевич**  
**Жиляков Аркадий Юрьевич**

**ЦЕМЕНТАЦИЯ, НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ  
И АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Редактор О. С. Смирнова  
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 05.04.2021. Формат 70×100/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,2.  
Уч.-изд. л. 7,0. Тираж 30 экз. Заказ 39.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>





